

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
16 mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/39791 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: H05H 1/44,  
1/24

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): APIT  
CORP. S.A. [CH/CH]; 10, avenue de France, CH-1950  
Sion (CH).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/IB01/02121

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international:

12 novembre 2001 (12.11.2001)

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): KOULIK,  
Pavel [BE/FR]; 29, rue du Gloeckelsberg, F-67113  
Blaesheim (FR). SAITCHENKO, Anatolii [RU/FR]; 29,  
rue de la Niederbourg, F-67400 Illkirch-Graffenstaden  
(FR). MUSIN, Naïl [KG/FR]; 1, rue de la Croix, F-67400  
Illkirch-Graffenstaden (FR).

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

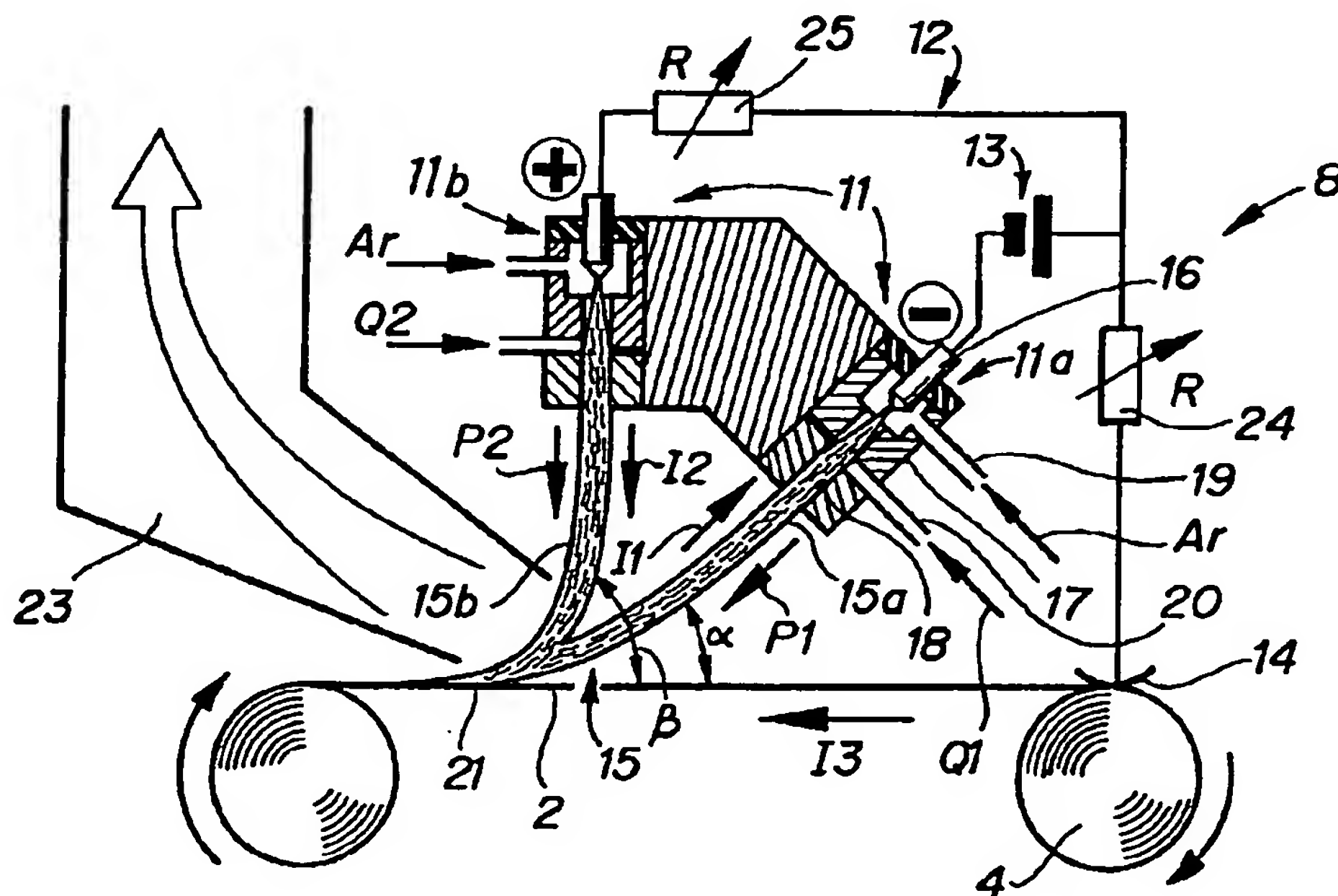
00811065.2 10 novembre 2000 (10.11.2000) EP

(74) Mandataire: WILLIAM BLANC & CIE; Conseils  
en propriété industrielle S.A., 9, rue du Valais, CH-1202  
Genève (CH).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ATMOSPHERIC PLASMA METHOD FOR TREATING SHEET ELECTRICITY CONDUCTING MATERIALS AND  
DEVICE THEREFOR

(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT PAR PLASMA ATMOSPHERIQUE DE MATERIAUX CONDUCTEURS D'ELEC-  
TRICITE ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN OEUVRE



(57) Abstract: The invention concerns an atmospheric plasma method for treating an object to be treated made of an electricity  
conducting material, comprising generating plasma jets with plasma generators on a surface to be treated of the treated object, and  
the relative displacement of the treated object relative to the plasma generators. At least one of the plasma jets is a cathodic jet and  
at least one of the plasma jets is an anodic jet, the anodic jet being applied in a treating zone on the surface to be treated proximate  
to the cathodic jet.

[Suite sur la page suivante]



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AT (modèle d'utilité), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (modèle d'utilité), DE, DE (modèle d'utilité), DK, DK (modèle d'utilité), DM, DZ, EC, EE, EE (modèle d'utilité), ES, FI, FI (modèle d'utilité), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (modèle d'utilité), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet curasien

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(57) **Abrégé :** Procédé de traitement par plasma atmosphérique d'un objet à traiter en un matériau conducteur d'électricité, comprenant la génération de jets de plasma par des générateurs de plasma, l'application des jets de plasma sur une surface à traiter de l'objet à traiter, et le déplacement relatif de l'objet à traiter par rapport au générateurs de plasma. Au moins un des jets de plasma est un jet cathodique et au moins un des jets de plasma est un jet anodique, le jet anodique étant appliqué dans une zone de traitement sur la surface à traiter à proximité du jet cathodique.

**Procédé de traitement par plasma atmosphérique de matériaux conducteurs d'électricité et dispositif pour sa mise en oeuvre**

5

La présente invention concerne un procédé de traitement par plasma d'objets en matériaux conducteurs d'électricité. L'invention concerne notamment le traitement par plasma atmosphérique d'objets sous forme de feuilles ou de fils, par exemple après leur laminage ou effilage.

10

Le traitement d'un matériau peut comprendre une ou plusieurs des opérations suivantes :

- Nettoyage d'une ou des deux faces d'une feuille ou d'un fil, des résidus organiques et des huiles et graisses technologiques.
- Désodorisation.
- Désinfection, stérilisation.
- Activation de la surface pour l'amélioration des propriétés d'adhésion ou de mouillabilité.
- Modification de la couche superficielle pour la fusion des microfissures, le polissage ou la formation d'un alliage superficiel.
- Décapage.
- Recuit, élimination des tensions internes.
- Dépôt de films.

25

Il est connu d'utiliser des procédés et dispositifs pour le nettoyage des surfaces de feuilles laminées ou de fils pour en éliminer les restes de graisses utilisées dans leur fabrication. Les dispositifs de traitement les plus répandus sont les fours à diffusion, les brûleurs à gaz, les bains chimiques, les jets de vapeur d'eau, les dispositifs à décharges électriques du type barrière ou décharges silencieuses, et les dispositifs à jets de plasma.

Les inconvénients des fours à diffusion, pour le nettoyage des feuilles métalliques, qu'ils soient à air ou à oxygène, sont qu'ils nécessitent de grandes puissances électriques et ont un effet très lent. Il faut plusieurs jours, voire semaines, pour que des feuilles, qui sont normalement chargées dans le four sous forme de 5 rouleaux, soient complètement nettoyées. Le processus consiste à réchauffer le rouleau, à faire pénétrer l'air ou l'oxygène entre les couches de feuilles pour oxyder le résidu organique, et à évacuer, principalement par diffusion, le gaz résiduel entre les couches de feuilles serrées les unes aux autres dans le rouleau. La productivité et l'efficacité de tels fours sont donc faibles. Les fours à diffusion 10 ne sont utilisés que pour le nettoyage et le recuit de matériaux.

Les brûleurs linéaires à flamme sont peu employés en raison de leur faible rendement et les variations limitées de la composition de la flamme contenant des produits carboniques. Les brûleurs à flamme ne sont généralement utilisés que 15 pour le nettoyage et le recuit de matériaux.

Les bains chimiques utilisent des produits chimiques en grande quantité, ces produits devant être recyclés. Le processus est limité par le prix élevé du recyclage et la nécessité de satisfaire aux normes écologiques de plus en plus 20 strictes.

Les jets de vapeurs sont utilisés pour le nettoyage des fils. Ce nettoyage, vu son caractère peu efficace, n'est utilisé, pratiquement, que pour une opération préliminaire de dégrossissage, suivie généralement d'un nettoyage chimique. 25

L'utilisation de décharges de type barrières ou silencieuses, qui aurait l'avantage d'un traitement uniforme du matériau, n'est pas convenable pour les procédés industriels en raison de la productivité limitée de ces procédés.

30 Le traitement par jets de plasma atmosphérique est relativement efficace puisque ce traitement se fait par un gaz hautement activé et l'oxydation résulte d'une réaction plasmochimique. D'autre part, la productivité est élevée en raison de la haute densité de puissance atteignable. Les dispositifs pour le traitement par jets

de plasma sont généralement simples, peu coûteux et flexibles. Par ailleurs, on peut effectuer un nettoyage de la surface, un recuit, un décapage ou un dépôt de film, la composition des gaz du plasma étant adaptée au traitement à effectuer.

- 5 Un désavantage des procédés par jets de plasma est qu'il est difficile d'obtenir un traitement uniforme sur toute la surface de la feuille ou du fil.

Pour remédier à ce désavantage, certains auteurs ont tenté de concevoir des dispositifs utilisant des ensembles linéaires de plasmatrons pour créer des rideaux  
10 de plasmas.

Par exemple, dans la publication WO97/18693 on décrit un générateur de plasma générant un plasma ayant la forme d'un rideau en superposant plusieurs jets issus de plusieurs plasmatrons à deux buses. L'inconvénient de ce procédé est  
15 que la distribution uniforme voulue des paramètres, tels que la température, n'est pas réalisable pour la majorité des applications industrielles intéressantes. En effet, le débit de gaz à travers les plasmatrons et la distribution des vitesses ne permettent pas d'obtenir, dans tous les cas, la distribution uniforme voulue des paramètres. Même si la température est uniforme sur toute la longueur du rideau,  
20 il ne s'en suit pas nécessairement que la vitesse et/ou la composition du plasma seront uniformes, ce qui provoque une non-uniformité du traitement.

En outre, étant donné que l'utilisation de ce type de générateur linéaire de plasma pour le traitement de feuilles métalliques nécessite un passage rapide de la feuille  
25 à travers le rideau de plasma, un flux important de gaz ou d'air est entraîné par la feuille en mouvement. Ce flux de gaz, turbulent, interfère avec le flux de plasma, ce qui a comme conséquence que le plasma est refroidi, perd son énergie accumulée sous forme d'énergie potentielle de ses particules, et devient turbulent. L'efficacité du traitement est fortement diminuée par le refroidissement. La  
30 turbulence peut occasionner des déformations de la feuille traitée, telles que le chiffonnement, surtout quand il s'agit de feuilles de faible épaisseur.

Un but de la présente invention est d'améliorer l'uniformité de traitement d'un procédé de traitement par plasma, notamment pour des applications industrielles de traitement d'objets ayant des grandes surfaces, notamment des feuilles ou d'objets tels que les fils, nécessitant de très grandes vitesses de traitement, et de  
5 fournir un dispositif pour la mise en oeuvre de ces procédés.

Il est avantageux de réaliser un procédé de traitement par plasma et un dispositif pour sa mise en oeuvre, apte notamment à être utilisé pour le traitement des feuilles ou des fils de matériaux conducteurs qui est fiable, rapide et économe.

10

Il est en outre avantageux de réaliser un procédé et un dispositif pour sa mise en oeuvre qui peut effectuer une opération ou une combinaison d'opérations telles que le nettoyage, le recuit, le dépôt de films, l'activation de la surface, le décapage et la stérilisation.

15

Des buts de l'invention sont réalisés par un procédé selon la revendication 1 et un dispositif selon la revendication 22 pour la mise en oeuvre du procédé.

Dans la présente invention, un procédé de traitement par plasma atmosphérique  
20 d'un objet à traiter en un matériau conducteur d'électricité, comprend la génération de jets de plasma par des générateurs de plasma, l'application des jets de plasma sur une surface à traiter de l'objet à traiter, et le déplacement relatif de l'objet à traiter par rapport au générateurs de plasma, caractérisé en ce que au moins un des jets de plasma est un jet cathodique et au moins un des jets de  
25 plasma est un jet anodique, le jet anodique étant appliqué dans une zone de traitement sur ladite surface à traiter à proximité du jet cathodique. Le procédé selon l'invention peut avantageusement être appliqué à des objets fabriqués en continue ou ayant des grandes surfaces telles que des feuilles ou fils métalliques ou des tôles, par exemple de carrosseries d'automobiles.

30

Le courant électrique pour la génération des jets cathodique et anodique de plasma est divisé en trois parties, l'une  $I_3$  passant par l'objet à traiter et les deux autres  $I_1$ ,  $I_2$  servant à alimenter les jets anodique et cathodique de plasma.



Avantageusement, le jet cathodique forme un angle  $\alpha$  aigu avec la surface à traiter et le jet anodique forme avec la surface à traiter un angle  $\beta$  qui est plus grand que angle  $\alpha$  formé entre le jet cathodique et la surface à traiter. Dans une  
5 variante, l'angle  $\beta$  entre le jet anodique et la surface à traiter approche, ou est essentiellement égal à  $90^\circ$  et l'angle  $\alpha$  formé entre le jet cathodique et la surface à traiter est entre  $25^\circ$  et  $60^\circ$ .

De préférence l'impulsion des jets cathodiques a une puissance supérieure à celle  
10 des jets anodiques.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une bonne uniformité du traitement du fait qu'il génère un mouvement spécial des taches anodiques le long de la surface à traiter. Le mouvement des taches anodiques permet de diminuer  
15 l'influence de la couche limite formée sur la surface traitée. L'uniformité du traitement est améliorée par la délocalisation des taches anodiques due à l'échauffement de la couche limite, d'une part, et d'autre part en raison du déplacement des taches sous l'influence de leur champ magnétique propre. La délocalisation transversale du courant électrique permet de distribuer  
20 transversalement le traitement thermique et plasmochimique de manière uniforme sur toute la surface traitée.

L'utilisation des taches cathodiques et anodiques dans le procédé même de traitement de la feuille ou du fil par le plasma permet d'augmenter le rendement  
25 thermique du processus.

Le dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention comporte au moins un générateur de jet de plasma cathodique et au moins un générateur de jet de plasma anodique disposés de manière à ce que le jet anodique est appliqué  
30 dans une zone de traitement sur la surface à traiter à proximité du jet cathodique.

Le circuit électrique du dispositif pour l'alimentation des jets de plasma, comprend un boucle qui est fermé par une partie de l'objet à traiter, et un moyen pour varier le courant électrique  $I_3$  circulant dans l'objet à traiter.

5

Les jets de plasma peuvent être inclinés d'un angle aigu  $\gamma$  par rapport à la direction du déplacement relatif de l'objet à traiter par rapport au générateurs de plasma pour augmenter la surface d'application du plasma contre la surface à traiter pour obtenir une bonne uniformité de traitement transversale.

10

On peut aussi obtenir une bonne uniformité de traitement transversale en générant un champ magnétique alternatif de manière que les forces d'Ampère résultantes provoquent une oscillation balayante des jets de plasma. La fréquence  $\nu$  d'oscillations du champ magnétique est de préférence égale ou supérieure au rapport de la vitesse relative de déplacement de l'objet à traiter au diamètre des jets de plasma.

Le dispositif de traitement peut avantageusement comporter un ou plusieurs jets de gaz réactif dirigés sur les jets de plasma de manière à élargir et à comprimer les jets de plasma contre l'objet à traiter et ainsi améliorer l'uniformité de traitement.

Selon un aspect avantageux de l'invention, on génère une vibration acoustique ou ultrasonique sur l'objet à traiter pendant l'application du plasma, par un générateur de vibrations externe ou par un processus de génération du plasma créant par exemple des ondes de choc ou des ondes acoustiques à des fréquences proches des fréquences résonantes de l'objet à traiter. Des ondes de choc peuvent être créées en générant du plasma par impulsions d'alimentation électrique où la durée du front de croissance de l'amplitude du courant des impulsions d'alimentation électrique est assez courte pour que le processus de croissance de l'amplitude de courant soit isochorique. La fréquence des impulsions d'alimentation électrique est de préférence proche ou égale à la fréquence des vibrations acoustiques.



Dans une forme d'exécution pour le traitement de fils, les jets cathodiques et anodiques peuvent être disposés sous forme d'entonnoir le long de l'axe duquel se déplace le fil traité.

5

Dans une forme d'exécution pour le traitement de feuilles, l'installation de traitement peut être munie, en amont de la zone d'application de plasma, d'un dispositif de stabilisation de courants d'air comprenant des déflecteurs qui peuvent être actionnés par un mécanisme permettant le réglage de leurs positions  
10 et donc le dosage de la quantité d'air séparée de la feuille à traiter. Le dispositif peut aussi être muni, en aval de la zone d'application de plasma, de déflecteurs laminarisants refroidis.

Avantageusement, la laminarisation du flux d'air entraîné par la feuille à traiter  
15 permet d'éviter le chiffonnement de la feuille et augmente sensiblement l'efficacité du traitement par plasma.

Dans la direction transversale de la feuille ou du fil à traiter, les générateurs cathodiques et anodiques peuvent être alternés de manière que l'axe de chacun  
20 des générateurs d'un pôle donné soit équidistant des axes des deux générateurs voisins, tous deux de pôle opposé.

L'installation de traitement peut avoir deux générateurs identiques de plasma, disposés de part et d'autre de la feuille de matériau conducteur, de manière à  
25 traiter simultanément ou consécutivement les deux faces de cette feuille.

D'autres buts et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortiront des revendications, de la description des formes d'exécution de l'invention ci-après et des dessins annexés, dans lesquels:

30

la Fig. 1 est une vue en perspective, simplifiée, d'une installation de traitement de feuilles comprenant des dispositifs de traitement par plasma selon l'invention;

la Fig. 2 est une vue en coupe, simplifiée, d'une installation de traitement de feuille comprenant des dispositifs de traitement par plasma selon l'invention;

la Fig. 3 est une vue en coupe, simplifiée, d'un dispositif de traitement par jets de  
5 plasma selon l'invention;

la Fig. 4a est une vue de face dans une direction parallèle au plan d'une feuille à traiter montrant l'arrangement des électrodes et des jets de plasma;

10 la Fig. 4b est une vue dans la direction de la flèche IVb de la Fig. 4a;

la Fig. 4c est une vue dans une direction perpendiculaire au plan d'une feuille à traiter montrant l'arrangement des électrodes et des jets de plasma selon une variante de la forme d'exécution montrée dans la figure 4b;

15

la Fig. 4d est une vue dans la direction de la flèche IVd de la Fig. 4c;

la Fig. 4e est une vue dans une direction parallèle au plan d'une feuille à traiter montrant l'arrangement des électrodes et des jets de plasma de part et d'autre de  
20 la feuille selon une forme d'exécution de l'invention;

la Fig. 4f est une vue dans une direction parallèle au plan d'une feuille à traiter montrant l'arrangement des électrodes et des jets de plasma de part et d'autre de la feuille selon une variante de la forme d'exécution montrée dans la figure 4e;

25

la Fig. 5 est une vue d'un dispositif de traitement de feuilles par jets de plasma sans anodes;

la Fig. 6 est un schéma pour illustrer le déplacement d'un jet de plasma dirigé  
30 contre la surface d'une feuille à traiter selon l'invention;

les Figures 7a à 7d sont des illustrations de feuilles traitées auxquelles l'on applique un test de mouillabilité;

la Fig. 7e est une illustration d'une feuille après traitement soumise à un test de la pureté après traitement;

- 5 la Fig. 8a est une photographie SEM (Scanning Electron Microscope) d'une feuille d'aluminium recuite par un traitement de plasma selon l'invention;

la Fig. 8b est une photographie SEM de la surface d'une feuille d'aluminium non traitée ;

10

La fig. 8c est une photographie SEM en coupe d'une pile de feuilles d'aluminium traité par un procédé de plasma selon l'invention ;

- La fig. 9 est une vue en perspective simplifiée d'une forme d'exécution de  
15 l'invention comprenant un dispositif de génération de champ magnétique ;

La fig. 10a est une vue en perspective, simplifiée, d'une installation de traitement par plasma pour le traitement de fils, selon l'invention;

- 20 La fig. 10b est une vue en coupe, simplifiée, de installation de traitement par plasma pour le traitement de fils selon la figure 10a;

La fig. 11a illustre la disposition des générateurs de plasma pour le traitement d'une feuille métallique selon une variante où une partie des gaz de traitement est  
25 dirigée entre les jets de plasma et une autre partie est dirigée vers une partie aval des jets de plasma dans le zone de traitement de manière à comprimer le flux de plasma contre la surface à traiter et à en élargir la traînée ;

La fig. 11b est une vue partielle dans la direction XIb de la figure 11a ;

30

La figure 11c illustre la disposition des générateurs de plasma pour le traitement d'une feuille métallique selon une forme d'exécution de l'invention comprenant des générateurs de vibrations acoustiques, notamment ultrasoniques, externe ;

la Fig. 12a est une vue en coupe, simplifiée, d'une forme d'exécution d'une installation de traitement de feuille comprenant des dispositifs de traitement par plasma, un dispositif de stabilisation de courants d'air, et des paliers  
5 hydrodynamiques, selon l'invention;

la Fig. 12b est une vue partielle d'un palier de la forme d'exécution selon la figure 12a ;

10 la Fig. 13a est une vue en perspective, simplifiée, d'une forme d'exécution d'une installation de traitement d'objets à traiter à grandes surfaces, tels que des tôles de carrosseries automobiles, selon l'invention ;

la Fig. 13b illustre la disposition de générateurs de plasma de la forme d'exécution  
15 selon la figure 13a ; et

la Fig. 13c est une vue en coupe partielle d'un générateur de plasma de la forme d'exécution de la figure 13a.

20 Les Fig. 1 et 2 montrent de manière simplifiée une partie d'une installation de traitement de feuilles, par exemple de feuilles d'aluminium, obtenues par laminage et présentée sous forme d'un rouleau 3 monté en rotation dans l'installation. La feuille 2 est tendue entre le rouleau donneur 3 et un rouleau accepteur 4 à travers un parcours de rouleaux de guidage 5,7 et rouleaux tendeurs 6 montés en  
25 rotation, certains sur ressorts pour exercer une force de tension bien précise sur la feuille d'aluminium. Certains rouleaux de guidage 5, 7 servent également à positionner la feuille d'aluminium par rapport à des dispositifs de traitement par jets de plasma 8, 9. Les installations montrées dans les Figures 1 et 2 comprennent au moins deux dispositifs de traitement par jets de plasma 8, 9 pour  
30 pouvoir traiter les deux faces 2a, 2b de la feuille 2. L'installation peut comprendre deux ou plusieurs séries de générateurs de plasma ou dispositifs de traitement disposées le long d'un côté de la feuille de manière consécutif, chaque dispositif

comprenant au moins un générateur cathodique et au moins un générateur anodique.

Comme illustré dans la Fig. 2, les dispositifs de traitement par jets de plasma  
5 peuvent être montés sur un dispositif cinématique 9 qui permet par exemple la rotation du dispositif de traitement autour d'un axe essentiellement parallèle à l'axe des rouleaux, de façon à pouvoir faire prendre au dispositif de traitement par jets de plasma différentes positions par rapport à la feuille à traiter. La position I correspond à une position de traitement des faces opposées d'une feuille 2'  
10 (suivant le pointillé) où deux dispositifs de traitement 8a, 8b sont disposés de part et d'autre de la feuille. Les positions II et III correspondent à des angles différents pour le traitement d'une feuille 2 pour le traitement des faces opposées de cette feuille par des dispositifs de traitement par jets de plasma disposés à proximité de deux rouleaux de guidage 5, 7. La position IV est une position dégagée de la  
15 feuille à traiter pour permettre la mise en route de l'installation, notamment l'allumage des jets de plasma. La position V est une position dégagée permettant la maintenance et la réparation du dispositif de traitement par jets de plasma.

L'installation peut en outre comprendre des dispositifs de stabilisation de courants  
20 d'air 10 disposés en amont de la position de travail II, III des dispositifs de traitement par jets de plasma, à proximité de la surface de la feuille à traiter. De préférence, deux organes 10 sont disposés de part et d'autre de la feuille à traiter pour stabiliser le courant d'air entraîné par le déplacement de la feuille, notamment pour le rendre laminaire, de sorte que ce courant d'air ne dérange que  
25 le moins possible le courant des jets de plasma. D'autre part, les organes de stabilisation 10 réduisent les mouvements de la feuille dus à des turbulences pour éviter un éventuel chiffonnement de la feuille. Les organes de stabilisation 10 se présentent sous forme de déflecteurs dont la position peut être réglée par rapport à la feuille de manière à augmenter ou diminuer le flux d'air entraîné par la feuille.  
30 Ceci permet également de régler le traitement par le plasma en alimentant celui-ci par plus ou moins d'air. On peut également positionner d'autres organes de stabilisation 10' en aval des dispositifs de traitement par jets de plasma ou en

d'autres positions le long de la feuille pour laminariser les flux d'air afin d'éviter le chiffonnement de la feuille.

Faisant référence à la Fig. 3, le dispositif de traitement par jets de plasma 8 comprend des générateurs de jets de plasma 11 munis d'électrodes reliées à un circuit électrique 12 comprenant une source d'énergie électrique 13 pour la génération du plasma. Les générateurs 11 sont connectés électriquement à travers des résistances de ballast 24,25 à la feuille à traiter, par exemple par un contact 14 sur le rouleau de guidage 5, 7. La feuille à traiter 2 est conductrice et fait partie de la boucle du circuit électrique avec les jets de plasma 15. Le courant électrique, passant par l'objet à traiter peut être varié à l'aide de la résistance 24 et peut même être annulé.

Dans cette forme d'exécution, il y a deux séries de générateurs de jets de plasma 11a, 11b de polarités opposées, c'est-à-dire une série de générateurs de jets de plasma anodiques 11b et une série de générateurs de jets de plasma cathodiques 11a. Les générateurs de jets de plasma de chacune des séries 11a, 11b sont disposés essentiellement en ligne de manière juxtaposée. Les générateurs de jets de plasma d'une série sont de préférence décalés de manière à avoir une position interposée par rapport aux générateurs de l'autre série, tel que montré dans les Figures 4a et 4b.

Chaque générateur de jet de plasma comprend une électrode 16 montée dans un corps 17 et un canal 18 formé dans le corps 17 pour canaliser le jet de plasma. Le canal est connecté à des canaux d'entrée 19, 20 de gaz de traitement. Dans cet exemple, deux canaux d'entrée de gaz et de traitement sont montrés, mais on peut également avoir d'autres canaux d'entrée de gaz de traitement débouchant dans le canal du jet de plasma 18. Un premier canal d'entrée 19 est situé approximativement au niveau de l'électrode, et un deuxième canal d'entrée 20 est situé en aval du premier.

Le corps 19 peut être muni d'un circuit de refroidissement parcouru par un liquide de refroidissement (non illustré) pour refroidir les générateurs de plasma.



Le gaz de traitement injecté dans le premier canal d'entrée 19 est de préférence un gaz inerte, tel que de l'argon (Ar) qui permet d'une part d'enrober et protéger les électrodes 16 d'oxydation, d'autre part, de faciliter la génération du plasma.

5 Les autres canaux en aval 20 peuvent être utilisés pour injecter un flux de gaz d'apport, tel que de l'air, de l'argon, de l'oxygène, de l'azote, de l'hélium, de l'acide carbonique, du gaz naturel, des vapeurs organométalliques, ou un mélange de plusieurs de ces derniers, selon le traitement à effectuer sur la feuille 2. Le gaz d'apport de la première série de générateurs de jets de plasma 11a peut être

10 différent des gaz d'apport injectés dans la deuxième série de générateurs de jets de plasma 11b.

Une série de générateurs de plasma 11a est disposée de manière à produire des jets de plasma 15a dirigés approximativement dans une direction faisant un angle

15 aigu  $\alpha$  avec le plan ou la tangente d'une zone 21 de la feuille 2 en contact momentanément avec le jet de plasma 15a, le jet étant avantageusement dirigé dans le sens contraire au déplacement de la feuille. Cette configuration des générateurs de jets de plasma selon l'invention, également montrée dans la forme d'exécution selon la Fig. 5, permet avantageusement d'améliorer l'uniformité du

20 traitement de la feuille ou de la surface à traiter d'autres objets ayant de grandes surfaces, par exemple des plaques ou des cylindres.

Dans la forme d'exécution montrée dans la Fig. 3, une deuxième série d'électrodes 11b est disposée de manière à ce que l'angle  $\beta$  formé entre le jet de

25 plasma 15b sortant de ce générateur et le plan de la surface ou de la tangente à la surface dans la zone de contact 21 est plus grand que l'angle aigu  $\alpha$  de la première série de jets 15a. L'angle  $\beta$  de la deuxième série de jets par rapport à la surface à traiter est avantageusement proche de  $90^\circ$ . De préférence, les électrodes de la première série de générateurs sont des cathodes et les

30 électrodes de la deuxième série de générateurs 11b sont des anodes. De manière avantageuse, les débits de gaz des générateurs sont choisis de telle manière que les impulsions des jets de plasma 15a de la première série de générateurs sont

supérieures aux impulsions de jets de plasma 15b de la deuxième série de générateurs 11b.

Les jets de plasma anodiques 15b en contact avec la surface à traiter forment des  
5 taches anodiques 22 qui libèrent des produits organiques qui recouvrent la surface à traiter, par suite de leur ablation et de leur oxydation plasmochimique. Ces réactions plasmochimiques forment des gaz résiduels, tels que le  $\text{CO}_2$ , qui peuvent être évacuées par une tubulure d'aspiration 23 disposée au-dessus de la zone de traitement momentané 21. Le passage du courant  $I_3$  entre le jet de  
10 plasma cathodique 15a et la surface à traiter avec formation d'une tache anodique 22, intensifie le processus d'échauffement du matériau, et la destruction plasmochimique des produits se trouvant dans la couche limite. Les restes résiduels sont brûlés dans le jet de plasma anodique 15b, dont la composition des gaz de traitement et donc du plasma est choisie en fonction du type des résidus.  
15 En particulier, le gaz de traitement peut être de l'air ou de l'oxygène de façon à ce que le plasma est détruit les résidus organiques et les hydrocarbures en les oxydant.

On peut nettoyer la surface oxydée en ajoutant un gaz d'apport réducteur tel que  
20 le  $\text{H}_2$ , au jet de plasma cathodique 15a, utilisant le fait que celui-ci a un contact plus ferme avec la surface à traiter que le jet de plasma anodique 15b.

L'uniformité du traitement est assurée grâce à la disposition des générateurs de jets de plasma anodiques et cathodiques selon la présente invention.

25

Comme l'angle  $\alpha$  entre la surface entre la feuille ou l'objet à traiter et le jet de plasma cathodique est aigu, les courants  $I_1$  et  $I_3$  circulant dans le plasma et la feuille, respectivement, ont des directions en sens inverse ce qui provoque leur répulsion. En conséquence, comme illustré dans la Fig. 6, les jets de plasma 15a,  
30 et donc les taches anodiques 22, se déplacent de la position A (moment  $\tau_1$ ) aux positions B (moment  $\tau_2$ ) et puis C (moment  $\tau_3$ ). Ce processus se poursuit jusqu'au moment où la différence de potentiel devient plus grande que la tension de court-

circuit entre les points A et D. Après le court-circuit, ce processus se répète. De cette manière, on a un mouvement continu de va-et-vient rapide de la tache anodique le long de la surface à traiter. La vitesse de ce mouvement dans le sens de déplacement de la surface à traiter (ci-après direction "longitudinale") est bien  
5 supérieure à la vitesse de déplacement de la surface à traiter. Cela assure l'uniformité longitudinale du traitement et l'absence d'endommagements dus à des échauffements locaux excessifs.

Une bonne uniformité de traitement dans une direction transversale à la direction  
10 longitudinale, c'est-à-dire le long du front de plasma, est obtenue en disposant les générateurs de plasma anodiques et cathodiques de manière alternée, tel que montré dans les figures 4a et 4b. Une telle disposition fait que chaque générateur de plasma est relié électriquement avec deux générateurs de pôles opposés. Le courant électrique s'écoule pratiquement uniformément le long de la surface à  
15 traiter, dans la direction transversale à son mouvement, ce qui assure l'uniformité du traitement.

Si le nettoyage de la surface n'est pas nécessaire, et qu'il n'est question que d'un traitement thermique, par exemple d'un recuit, d'une fusion des microfissures, ou  
20 d'un polissage superficiel, on utilise de préférence les générateurs de plasma cathodiques, tel que montré dans la Fig. 5.

Le traitement des deux faces de la feuille de matériau peut être effectué à l'aide d'au moins deux séries de générateurs de plasma disposés de chaque côté de la  
25 feuille, tel que montré dans la Fig. 1 ou la Fig. 2, et dans les figures 4d à 4f.

Les générateurs de plasma 11 de chaque côté de la feuille à traiter 2 peuvent être soit en regard les uns des autres comme montré dans la figure 4f, soit décalés comme montré dans les figures 4e et 4f. Dans les variantes où les générateurs de  
30 plasma 11 sont décalés, les zones intermédiaires 26 entre deux générateurs du même côté de la feuille sont avantageusement échauffées par les jets de plasma  
15 de l'autre côté de la feuille, et vice-versa, améliorant ainsi le traitement.

Dans la variante des figures 4c et 4d, les axes des générateurs cathodiques sont inclinés d'un angle  $\gamma$  par rapport à la direction de déplacement  $v$  de la feuille à traiter de manière à augmenter la surface d'application des jets de plasma contre la surface à traiter, c'est-à-dire d'augmenter la zone de traitement, ce qui améliore  
5 l'uniformité du traitement. L'angle  $\gamma$ , en pratique peut varier de 30° à 60° mais est avantageusement de 45°.

Le dépôt de films peut être effectué en ajoutant des gaz ou des vapeurs de produits réactifs, par exemple un mélange gazeux contenant des vapeurs  
10 organométalliques, au gaz d'apport  $Q_1$ ,  $Q_2$  ou directement dans la zone de contact 21 du plasma avec la surface à traiter.

L'invention permet également d'effectuer d'autres opérations, telles que le polissage, l'élimination de fissures superficielles, et le décapage des feuilles  
15 conductrices d'électricité.

Suivant les paramètres de la feuille conductrice à traiter tels que sa vitesse et son épaisseur, et suivant les exigences du traitement (par exemple, nettoyage ou dégraissage sans recuit, dégraissage avec recuit, recuit de différente intensité), le  
20 traitement peut s'effectuer sur les deux faces de la feuille simultanément, ou consécutivement ou encore sur chacune des faces, lors de leur contact avec un support refroidi, par exemple un rouleau métallique. Ces réalisations sont illustrées dans la Fig. 2, qui montre un exemple de dispositif permettant les différents traitements précités grâce au mécanisme de rotation qui permet de fixer  
25 le dispositif de traitement par jets de plasma dans différentes positions (I, II, III) par rapport à la feuille métallique à traiter. Ce mécanisme prévoit également des positions IV et V, respectivement pour la mise en route du générateur de plasma et pour les travaux d'entretien et de réparations éventuelles. Suivant les différents modes de traitement, différents systèmes d'enroulement sont prévus.

30

Faisant référence à la figure 11a, une meilleure efficacité du traitement peut être obtenue lorsque les gaz d'apport  $Q$  sont alimentés par des conduits 27 suivant

une direction proche de la bissectrice de l'angle formé par les jets cathodique 15a et anodique 15b.

Pour obtenir une bonne uniformité du traitement, il est avantageux d'introduire des gaz d'apport directement en aval de l'impact des jets de plasma 15a, 15b sur la feuille à traiter, par des conduits 28. Les gaz projetés sur la feuille à traiter l'enrichissent en particules réactives, et d'autre part forcent le plasma de s'étaler de manière à recouvrir une zone de traitement 21 plus large que les zones directement aspergées par les jets de plasma, comme illustré dans les figures 11a et 11b.

Dans une autre forme d'exécution de la présente invention, telle que montré dans la figure 11c, visant une plus grande efficacité de l'interaction entre le plasma et la surface à traiter, celle-ci est vibrée par un ou plusieurs générateur de vibrations acoustiques 29, 30 disposés en amont et/ou en aval de la zone de traitement. Les fréquences sont avantageusement dans le domaine des ultrasons. Les vibrations ont l'effet d'augmenter l'interaction entre la surface à traiter et le plasma, de manière similaire à une augmentation de température, en raison de l'augmentation de l'énergie cinétique des atomes de la surface à traiter. D'autre part, les vibrations de la surface à traiter améliorent les réactions plasmochimiques entre les gaz d'apport du plasma et la surface à traiter en améliorant l'évacuation et l'échange des gaz se trouvant sur la surface à traiter.

Les vibrations acoustiques peuvent aussi être générées par le plasma lui-même, en alimentant les arcs de plasma en courant pulsé, soit unipolaire, soit alternatif. La durée du front des impulsions est choisie de manière que le plasma se développe d'abord de manière isochorique pour qu'il émette à chaque impulsion une onde de choc qui transmette son énergie cinétique à la surface à traiter sous forme de vibrations. Avantageusement, la fréquence de répétition des impulsions de courant électrique formant le plasma est choisie de façon à ce qu'elle corresponde à la fréquence de vibration de la surface à traiter. Lorsque ces impulsions génèrent des vibrations acoustiques, les auteurs de la présente invention ont trouvé que le plasma "chante". L'apparition de ce "chant" est



automatiquement accompagnée d'une augmentation sensible de l'efficacité du traitement. L'intensité et la fréquence des oscillations de la surface traitée sont contrôlées dans la présente invention à l'aide d'un détecteur de vibrations acoustiques ou ultrasoniques.

5

Dans une autre forme d'exécution de la présente invention, illustré dans la figure 9, les jets de plasma sont soumis à l'action d'un champ magnétique  $H$  alternatif généré par un générateur de champ magnétique 30, dont les lignes de force sont dirigées perpendiculairement aux lignes de courant des jets cathodique 15a et  
10 anodique 15b. Il en résulte une oscillation du jet de plasma appliqué contre la surface à traiter, due à l'action des forces d'Ampère, et donc un balayage de cette surface par le jet de plasma sur une plage de largeur  $L$ , déterminée par la grandeur du courant électrique et l'amplitude du champ magnétique. La fréquence  $\nu$  d'oscillation du champ magnétique est choisie de telle manière que le plasma  
15 recouvre entièrement la plage d'oscillations c.à.d que :

$$\nu \leq v/d$$

où  $d$  est le diamètre de la projection du jet de plasma sur la surface traitée et  $v$  est  
20 la vitesse de déplacement de la surface à traiter par rapport au générateurs de plasma 11a, 11b.

La figure 12a montre une forme d'exécution avantageuse pour le traitement de longues feuilles minces, telles que des feuilles d'aluminium, comprenant des  
25 générateurs de plasma 11a, 11b, des paliers hydrodynamiques 31, 32 et un dispositif de stabilisation de courants d'air 10. L'ensemble montré dans la figure 12a peut faire partie d'une installation de traitement, par exemple dans une installation telle que montré dans la figure 2.

30 Le dispositif de stabilisation 10, disposé à proximité des générateurs de plasma 11a, 11b, permet non seulement de laminariser le flux d'air à la surface de la feuille pour éviter son chiffonnement, mais également de régler et de contrôler la quantité et la composition du mélange gazeux dans la zone de traitement. Il



comprend deux corps 33 formant un interstice 34 étroit pour le passage de la feuille. Les mélanges de gaz d'apport Q réactifs sont introduits dans l'interstice par des orifices 35 dans chaque corps 33, connectés à une entrée 36 via un collecteur 37 qui permettent d'assurer une bonne distribution du gaz d'apport aux  
5 orifices.

Les paliers aérodynamiques 31, 32 disposés en amont et en aval du dispositif de stabilisation et des générateurs de plasma, de chaque côté de la feuille en léger chevauchement, permettent de tendre, stabiliser et positionner la feuille à traiter  
10 par rapport aux dispositif de stabilisation 10 et générateurs de plasma. Les paliers aérodynamiques ont l'avantage d'accomplir les fonctions précitées sans augmentation significative des forces de frottement. Chaque palier comprend une entrée d'air 38 sous pression connectée via un collecteur 39 à des orifices de sortie 40, dirigés à contre courant du déplacement de la feuille, pour créer un  
15 coussin d'air entre la feuille et le corps du palier 41. Les orifices de sortie 39 ont de préférence une forme longitudinale et sont distribuées sur la largeur de la feuille. L'angle  $\delta$  que la direction longitudinale des orifices forme avec la direction de déplacement  $v$  de la feuille est proche de  $0^\circ$  au centre de la feuille et augmente vers les bords latéraux 52 comme montré dans la figure 12b, éventuellement  
20 jusqu'à  $90^\circ$ .

Les paliers 32 en aval peuvent être refroidis par un circuit d'eau, de manière à refroidir les paliers ainsi que la feuille en aval de la zone de traitement.

25 Faisant référence aux figures 10a et 10b, une forme d'exécution pour le traitement (nettoyage, décapage, recuit, formation d'alliage superficiel, dépôt de film) de fils est montrée. L'installation de traitement comprend des générateurs de jets de plasma 11 disposés autour du fil à traiter 2'. Les générateurs sont de préférence disposés symétriquement autour du fil au nombre de quatre jets de plasma ou  
30 plus. De préférence, les jets cathodiques 11a et les jets anodiques 11b sont disposés de façon alternées. Il est toutefois possible d'avoir d'autres configurations et même un nombre de jets cathodiques différent du nombre de jets anodiques sans sortir du cadre de l'invention.

Le dispositif peut comprendre deux ou plusieurs séries 8' de générateurs de plasma 11 disposées le long du fil, chaque série 8' comprenant au moins un générateur cathodique et au moins un générateur anodique. Chaque série peut  
5 être séparé du prochain par un réacteur 43 tubulaire, par exemple de forme cylindrique, isolant le fil de l'atmosphère ambiante, et dont la longueur est environ égale à la distance sur laquelle le plasma reste actif. Le réacteur tubulaire est muni d'un collecteur d'entrée 43a et de sortie 43b des gaz d'apport réactifs, ainsi que de filières 44 d'entrée et de sortie pour le guidage du fil lors de son passage à  
10 travers le dispositif. Le fil, lors de son passage à travers le dispositif est stabilisé et centré par les filières 43. On peut avantageusement, par l'intermédiaire des filières, communiquer au fil des oscillations acoustiques ou ultrasoniques. Les gaz d'apport réactifs Q sont introduits dans le dispositif par des conduits d'entrée 45 et sont évacués par des conduits de sortie 46.

15

Faisant référence aux figures 13a à 13b, une installation de traitement pour des objets à traiter 2'' à surfaces complexes, tels que des tôles de carrosseries d'automobiles, comprend un dispositif de traitement 8'' monté sur un dispositif de déplacement 47, tel qu'un robot industriel. Le dispositif de traitement comprend  
20 une série de blocs 48 de générateurs de plasma 11a, 11b amovible les uns par rapport aux autres de façon à permettre aux blocs d'épouser la surface complexe. Chaque bloc peut être équipé d'un capteur (non illustré) pour contrôler la distance entre le bloc et la surface et pour commander un moteur (non illustré) pour déplacer le bloc.

25

Chaque bloc comprend au moins un générateur de jet cathodique et au moins un générateur de jet anodique. Chaque bloc peut en outre comprendre un boîtier ayant une partie d'embouchure 50 munie d'un circuit de refroidissement 51, dont la rôle est de stabiliser le jet de plasma et de l'envelopper d'un courant stabilisant  
30 de gaz, comprimant le plasma 15 contre la surface à traiter.

Ci-après sont donnés des exemples non-limitatifs de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention.

Exemple 1 :Nettoyage d'une feuille d'aluminium des résidus de graisse de laminage.

5

Deux dispositifs de traitement par jets de plasma identiques comprenant chacun 10 couples de jets de plasma anodiques et cathodiques, sont disposés de part et d'autre de la feuille à traiter afin de traiter les deux faces de la feuille. Deux configurations ont été testées: celle où les deux dispositifs sont disposés au même endroit de la feuille et effectuent le traitement des deux faces simultanément, tel qu'illustré par la position 1 de la Fig. 2, et celle où les deux dispositifs sont disposés à des endroits différents de la feuille et effectuent le traitement des deux faces consécutivement, tel qu'illustré par les positions II ou III de la Fig. 2. Les deux configurations diffèrent en ce que la température de la 15 feuille à traiter dans la zone de traitement pour la configuration I est plus élevée, ne bénéficiant pas du refroidissement par les rouleaux et le traitement consécutif de la configuration II, III. La feuille traitée était une feuille d'aluminium de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et de 20cm de largeur, après laminage.

20 Les paramètres du traitement étaient les suivants :

	Courant cathodique ( $I_1$ )	: 15 A
	Courant anodique ( $I_2$ )	: 10 A
	Courant passant dans le matériau traité ( $I_3$ )	: 5 A
25	Angle entre l'axe du jet anodique et la feuille à traiter	: 90°
	Angle entre l'axe du jet cathodique et la feuille à traiter	: 35°
	Débit du gaz de protection (Ar)	: 0,5 l/min (pour chaque jet)
	Débit de gaz d'apport	
30	Jet anodique (oxygène)	: $Q_1 = 0,5$ l/min
	Jet cathodique (air)	: $Q_2 = 2$ l/min
	Vitesse de déplacement de la feuille	: 3 m/sec

Les résultats du traitement ont été contrôlés par des tests considérés comme standard suivant la norme européenne EN 546-4, tel qu'illustré par les figures 7a à 7e. Le résultat du traitement a obtenu la note A+, signifiant qu'il est supérieur  
5 aux meilleurs résultats obtenus par les méthodes de nettoyage classiques.

En particulier la mouillabilité de la feuille a été vérifiée en déposant une série de gouttes d'eau distillée sur la surface traitée, en position horizontale tel qu'illustré par la Fig. 7a et en inclinant par la suite cette surface, tel qu'illustré par la Fig. 7b.

10

L'uniformité a aussi été vérifiée en déposant une coulée continue d'eau sur la surface traitée et en inclinant celle-ci, tel qu'illustré par la Fig. 7d.

Ces deux vérifications ont permis de démontrer une excellente uniformité du  
15 traitement.

L'analyse du carbone résiduel, effectué par la méthode Strölhein, a donné un résultat plus faible que  $< 0,1\text{g/m}^2$  de carbone résiduel.

20 La surface à traiter a aussi été contrôlée vis-à-vis des résidus éventuels en phase solide, tels que des poudres d'oxydes ou autres résidus solides à l'aide d'un test de frottis d'ouate hygroscopique, tel qu'illustré par la Fig. 7e. L'ouate utilisée est restée propre, ce qui signifie l'absence de résidus.

25 Les analyses par microscope électronique (SEM) ont confirmé la pureté de la surface traitée, à une échelle inférieure à  $1000 \text{ \AA/cm}$ .

### Exemple 2 :

30 Recuit d'une feuille métallique d'aluminium.

Objet du recuit : feuille d'aluminium d'une épaisseur de  $100 \mu\text{m}$ .

Dispositif : le courant dans la feuille est égal à zéro

5 Courant : 20 A.

Tension : 50 V

Angle entre le jet de plasma et la surface traitée :  $\alpha = 30^\circ$

Angle d'inclinaison des jets de plasma  $\gamma = 45^\circ$

Un recuit total est observé pour une vitesse de déplacement de la feuille de  
10 0,6m/sec.

La structure superficielle du métal avant et après traitement, observée par SEM, est montrée sur les photographies SEM des Figures 8b /avant) respectivement 8a (après). La Fig. 8a montre une granulation caractéristique du recuit.

15

La figure 8c montre la structure, homogène, également granulée, sur toute l'épaisseur de la section de la feuille traitée.

Les valeurs mesurées de "l'éclatement" (combinaison de la tension de rupture et  
20 de l'allongement) sont de  $300 \pm 20$  kPa. Cette valeur correspond aux meilleures valeurs des étalons de feuilles d'aluminium recuites suivant les méthodes classiques. Il a été constaté que l'éclatement est uniforme ( $\pm 10\%$ ) sur toute la largeur des échantillons des feuilles traitées.

25 Exemple 3 :

Stérilisation d'une feuille d'acier.

Les propriétés de stérilisation suivant un procédé selon l'invention ont été vérifiées en contaminant, avant le traitement, la feuille d'acier par quatre sortes de micro-  
30 organismes. Les températures nécessaires pour leur destruction par effet thermique simple (par exemple par pasteurisation) sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 :

Tableau 1 : N°	Micro-organismes	Symbole	Température de destruction thermique pour une exposition de 1 minute
1	Aspergillus niger	A.n	68°C
2	Saccharomyces cerevisiae	S.c	78°C
3	Byssochlamys fulva	B.f	98°C
4	Bacillus subtilis	B.s	140°C

Des gouttes d'eau contenant 10<sup>9</sup> micro-organismes par ml étaient déposées et  
5 séchées sur la feuille avant son traitement. Le traitement de la feuille contaminée  
était exécuté à une vitesse de balayage constante.

Les régimes utilisés sont les suivants (tableau 2) :

10 Tableau 2 :

N° du régime	Courant (A)			Gaz (débit l/min)		Tableau 2	
	Cathode	Anode	Feuille	Cathode	Anode	Vitesse de balayage m/sec	Temps d'exposition au plasma (sec)
I	15	10	5	Ar (0,5)	Ar (0,5)	2	0,01
II	20	10	10	Ar (1)	Ar (1)	1	0,01
III	25	15	10	Ar (0,5) Air (2)	Ar (0,5) Air (2)	1	0,01
IV	25	15	10	Ar (0,5) O <sub>2</sub> (0,5)	Ar (0,5) O <sub>2</sub> (0,5)	0,5	0,02

Les résultats du traitement sont donnés au tableau 3 :

Tableau 3 :

15

N°	Micro-organismes	Nombre avant traitement	Régimes de m.o survivants après traitement			
			I	II	III	IV *)
1	A.n	3,7.10 <sup>7</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>
2	S.c	5,4.10 <sup>7</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>
3	B.f	2,9.10 <sup>7</sup>	3,8.10 <sup>5</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>
4	B.s	3,9.10 <sup>7</sup>	9,1.10 <sup>6</sup>	4,9.10 <sup>4</sup>	< 10 <sup>0</sup>	< 10 <sup>0</sup>



Comme le montre le tableau 3, une stérilisation complète, sans détérioration du matériau, est obtenue en régime 3, pour un temps d'exposition de 0,01 sec, soit  
 5 de plus de 3 ordres de grandeur inférieur au temps de traitement thermique simple.

\*) Tous les résultats obtenus pour le régime IV témoignent d'une légère altération du matériau, signifiant que le temps d'exposition est trop élevé.

10

#### Exemple 4 :

##### Dépôt de film de SiO<sub>2</sub> sur feuille d'Al.

La même installation que dans l'exemple 1 a été utilisée. La surface à traiter était  
 15 une face d'une feuille d'aluminium de 30µm d'épaisseur, après laminage et nettoyage (activation) par plasma selon la présente invention.

Trois cas de traitement sont comparés :

a ) Les paramètres du traitement étaient par courant continu les suivants :

20	courant cathodique (I <sub>1</sub> )	: 20 A
	courant anodique (I <sub>2</sub> )	: 12 A
	courant passant dans la feuille à traiter (I <sub>3</sub> )	: 6 A
	angle entre l'axe de jet anodique et la feuille à traiter	: $\alpha = 90^\circ$
	angle entre l'axe de jet cathodique et la feuille à traiter	: $\beta = 30^\circ$
25	angle d'inclinaison des jets de plasma	: $\gamma = 45^\circ$
	Débit de gaz de protection (Ar)	: 0,5 l/min
	Débit de gaz d'apport	
	Jet anodique (Ar + hexaméthylidisilane + O <sub>2</sub> )	: Q <sub>1</sub> = 0,6 l/min
	Jet cathodique (Ar + O <sub>2</sub> )	: Q <sub>2</sub> = 2 l/min
30	Vitesse de déplacement de la feuille	: 0,8 m/sec

L'analyse ellipsométrique montre que le traitement a permis le dépôt peu uniforme ( $\pm 20\%$ ) d'un film diélectrique de SiO<sub>2</sub> d'une épaisseur moyenne de 100 nm. Le

degré d'adhésion est peu satisfaisant. La solidité diélectrique du film est de  $0,2 \cdot 10^6$  V/cm. La couche de  $\text{SiO}_2$  s'écaille sous l'action d'une vibration ultrasonique après le traitement par plasma à une fréquence de 45kHz, puissance de 300W, sur un échantillon carré de feuille traitée 10cmX10cm plongé dans l'eau

5

b ) Les paramètres du traitement par courant continu sont identiques au cas a). Un champ magnétique alternatif de fréquence 800Hz et d'amplitude  $1,5 \cdot 10^{-4}$  T appliqué selon la figure 13 donne une augmentation sensible de l'uniformité du traitement ( $\pm 5\%$ ). Les autres résultats sont pratiquement identiques au cas a).

10

c ) Les paramètres du traitement par courant en impulsions unipolaires étaient les suivants :

amplitude du courant cathodique ( $I_1$ ) : 20A

amplitude du courant anodique ( $I_2$ ) : 12A

15

amplitude du courant dans le matériau traité : 8A

angles respectifs  $\alpha = 30^\circ$

$\beta = 90^\circ$

$\gamma = 45^\circ$

fréquence des impulsions unipolaires de courant : 25kHz

20

durée du front de croissance des impulsions de courant : 2μsec

durée d'une impulsion : 20μsec

débits de gaz et vitesse de déplacement de la feuille : voir a)

L'analyse éllipsométrique montre que le traitement a permis le dépôt uniforme ( $\pm 5\%$ ) d'un film diélectrique de  $\text{Si O}_2$  d'une épaisseur moyenne de 180nm. Le degré d'adhésion est satisfaisant. La couche de  $\text{Si O}_2$  ne montre pas d'écaillage ou de crevasses après avoir soumis un échantillon carré de la feuille traitée (10cmX10cm), sous l'eau, pendant 20min, à l'action d'une vibration ultrasonique de fréquence 45kHz et de puissance 300W. La solidité diélectrique atteinte est de

30  $0,3 \cdot 10^7$  V/cm.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de traitement par plasma atmosphérique d'un objet à traiter en un matériau conducteur d'électricité, comprenant la génération de jets de plasma par des générateurs de plasma, l'application des jets de plasma sur une surface à traiter de l'objet à traiter, et le déplacement relatif de l'objet à traiter par rapport au générateurs de plasma, caractérisé en ce que au moins un des jets de plasma est  
10 un jet cathodique et au moins un des jets de plasma est un jet anodique, ledit jet anodique étant appliqué dans une zone de traitement sur ladite surface à traiter à proximité dudit jet cathodique.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'un courant  
15 électrique pour la génération des jets cathodique et anodique de plasma est divisé en trois parties, l'une  $I_3$  passant par l'objet à traiter et les deux autres  $I_1$ ,  $I_2$  servant à alimenter les jets anodique et cathodique de plasma.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le jet  
20 cathodique forme avec la surface à traiter un angle  $\alpha$  aigu.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que le jet anodique forme avec la surface à traiter un angle  $\beta$  qui est plus grand qu'un angle  $\alpha$  formé entre le jet cathodique et la surface à traiter.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'angle  $\beta$  entre le jet anodique et la surface à traiter approche, ou est essentiellement égal à  $90^\circ$ .
6. Procédé selon la revendication 3, 4 ou 5 caractérisé en ce que l'angle  $\alpha$   
30 formé entre le jet cathodique et la surface à traiter est entre  $25^\circ$  et  $60^\circ$
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend la génération d'une série de jets anodiques et jets cathodiques

disposés de manière alternées dans une direction transversale à la direction de déplacement relatif de l'objet à traiter par rapport aux générateurs de plasma.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'impulsion des jets cathodiques a une puissance supérieure à celle des jets anodiques.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un flux d'air ou de gaz entraîné par l'objet à traiter est séparé de la surface à traiter en amont de la zone de traitement.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un flux de gaz entraîné par l'objet à traiter est laminarisé, en aval de la zone de traitement.

15

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les jets de plasma sont inclinés d'un angle aigu  $\gamma$  par rapport à la direction du déplacement relatif  $v$  de l'objet à traiter par rapport aux générateurs de plasma.

20 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'objet à traiter est sous forme d'une feuille.

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que des jets de plasma sont disposés de part et d'autre de la feuille.

25

14. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les jets de plasma sur un des côtés de la feuille sont disposés de manières décalés par rapport aux jets de plasma sur l'autre côté de la feuille.

30 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'objet à traiter est sous forme d'un fil.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que un ou plusieurs jets de gaz d'apport Q sont dirigés sur les jets de plasma de manière à élargir et à comprimer les jets de plasma contre l'objet à traiter.
- 5 17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on génère une vibration acoustique ou ultrasonique sur l'objet à traiter pendant l'action du plasma.
18. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la  
10 vibration acoustique ou ultrasonique est créée par un processus de génération du plasma en impulsions d'alimentation électrique où la durée du front de croissance de l'amplitude du courant des impulsions d'alimentation électrique est assez courte pour que le processus de croissance de l'amplitude de courant soit isochorique.
- 15 19. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la fréquence des impulsions d'alimentation électrique est proche ou égale à la fréquence des vibrations acoustiques.
- 20 20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on génère un champ magnétique alternatif de manière que les forces d'Ampère résultantes provoquent une oscillation balayante des jets de plasma.
21. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la  
25 fréquence  $\nu$  d'oscillations du champ magnétique est égale ou supérieure au rapport de la vitesse relative de déplacement de l'objet à traiter au diamètre des jets de plasma.
22. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des  
30 revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un générateur de jet de plasma cathodique et au moins un générateur de jet de plasma anodique disposés de manière à ce que le jet anodique est appliqué dans une zone de traitement sur la surface à traiter à proximité du jet cathodique.

23. Dispositif selon la revendication 22 caractérisé en ce qu'il comporte un circuit électrique pour l'alimentation des jets de plasma, un boucle du circuit électrique étant fermé par une partie de l'objet à traiter et comprenant un moyen  
5 pour varier le courant électrique  $I_3$  circulant dans l'objet à traiter.

24. Dispositif selon la revendication 22 ou 23 caractérisé en ce que le générateur de jet de plasma comporte une électrode, un canal stabilisateur, une tuyère formant le jet de plasma et un système d'alimentation permettant  
10 d'introduire et de contrôler le débit des gaz de protection de l'électrode et des gaz d'apport du jet de plasma.

25. Dispositif selon la revendication 22, 23 ou 24 caractérisé en ce que le générateur de jet cathodique est dirigé vers la surface à traiter sous un angle  $\alpha$   
15 aigu.

26. Dispositif selon la revendication 22, 23, 24 ou 25 caractérisé en ce que le générateur de jet anodique est dirigé vers la surface à traiter sous un angle  $\beta$  qui est plus grand qu'un angle  $\alpha$  formé entre le générateur de jet cathodique et la  
20 surface à traiter.

27. Dispositif selon la revendication 26 caractérisé en ce que l'angle  $\beta$  entre le générateur de jet anodique et la surface à traiter approche, ou est essentiellement égal à  $90^\circ$ .

25

28. Dispositif selon la revendication 26 ou 25 caractérisé en ce que l'angle  $\alpha$  entre le générateur de jet cathodique et la surface à traiter est entre  $25^\circ$  et  $60^\circ$ .

29. Dispositif selon l'une des revendications 22 à 28 caractérisé en ce qu'il  
30 comprend une série de générateurs de jets anodiques et cathodiques disposés de manière alternées dans une direction transversale à la direction de déplacement relatif de l'objet à traiter par rapport aux générateurs de plasma.



30. Dispositif selon l'une des revendications 22 à 29, caractérisé en ce que, dans la direction transversale à la direction  $v$  de déplacement de l'objet à traiter, les générateurs de jets cathodiques et anodiques alternent de manière que l'axe de chacun des générateurs d'un pôle donné soit équidistant des axes des deux générateurs voisins, tous deux de pôle opposé.
31. Dispositif selon la revendication 29 ou 30, caractérisé en ce qu'il comporte au moins deux séries de générateurs de jets de plasma disposés de part et d'autre de l'objet à traiter sous forme d'une feuille, de manière à traiter simultanément ou consécutivement les deux faces de cette feuille.
32. Dispositif selon l'une des revendications 22 à 31, caractérisé en ce qu'il comporte, en amont de la zone de traitement par plasma, un dispositif de stabilisation de courants d'air.
33. Dispositif selon la revendication 32 caractérisé en ce que le dispositif de stabilisation comprend un corps disposé de chaque côté de la feuille à traiter formant un interstice étroit pour le passage de la feuille, et des moyens pour introduire des gaz d'apport  $Q$  dans l'interstice pour contrôler et régler le mélange gazeux dans la zone de traitement par plasma.
34. Dispositif selon l'une des revendications 22 à 33 pour le traitement de feuilles, caractérisé en ce qu'il comporte, en aval de la zone de traitement par plasma, un dispositif de stabilisation de courants d'air comprenant un système de refroidissement.
35. Dispositif selon l'une des revendications 22 à 34 caractérisé en ce qu'il comporte des paliers aérodynamiques disposés respectivement en amont et en aval des générateurs de plasma.

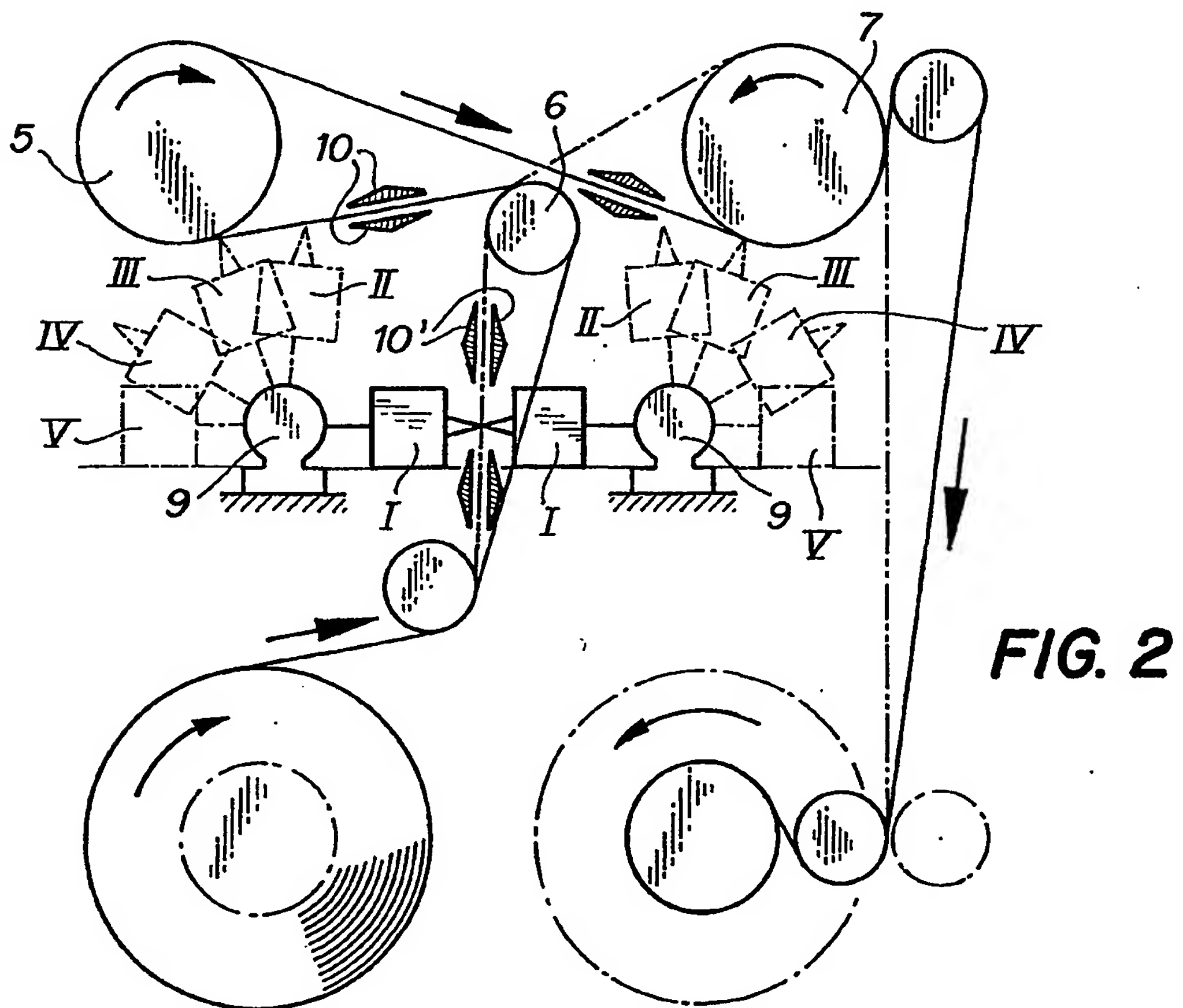
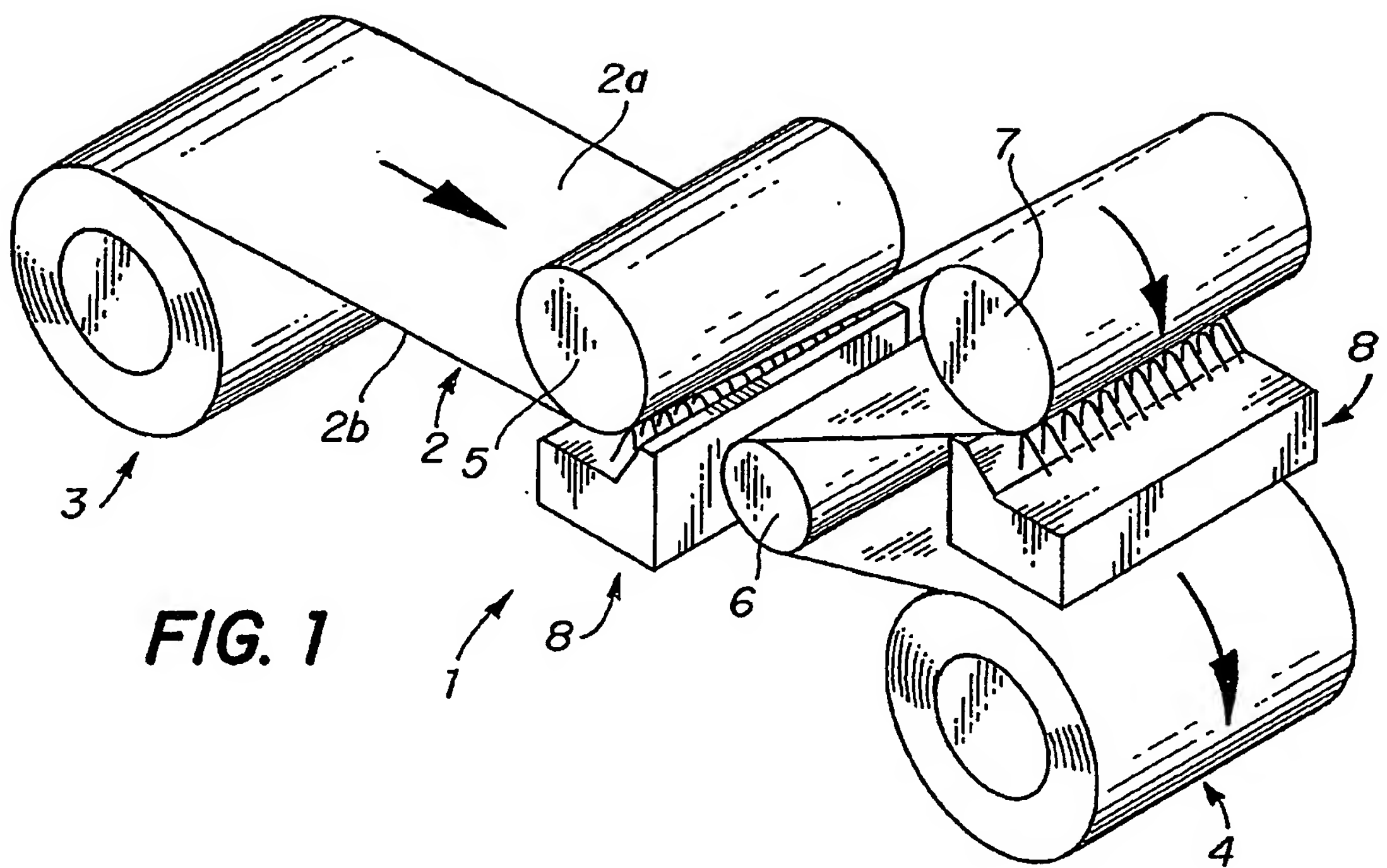
36. Dispositif selon la revendication précédente caractérisé en ce que le palier aérodynamique comprend un corps avec une entrée d'air 38 sous pression connectée via un collecteur 39 à des orifices de sortie 40 dirigés à contre courant du déplacement  $v$  de la feuille pour créer un coussin d'air entre la feuille et le  
5 corps du palier.
37. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les paliers en aval sont refroidis à l'eau.
- 10 38. Dispositif selon la revendication 36 ou 37, caractérisé en ce que les orifices de sortie ont une forme longitudinale et sont distribuées sur la largeur de la feuille, l'angle  $\delta$  que la direction longitudinale des orifices forme avec la direction de déplacement de la feuille étant proche de  $0^\circ$  au centre de la feuille et augmentant vers les bords latéraux de la feuille.
- 15 39. Dispositif selon la revendication 22, destiné au traitement de fils métalliques, caractérisé en ce qu'il comporte plusieurs séries de générateurs de jets de plasma anodiques et cathodiques disposées le long du fil à traiter.
- 20 40. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce chaque série comprend plusieurs paires de générateurs de jets anodique et cathodique disposé essentiellement symétriquement autour du fil à traiter.
41. Dispositif selon la revendication 39 ou 40, caractérisé en ce que  
25 chaque série est du série voisin par un réacteur tubulaire.
42. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le réacteur tubulaire est muni d'un collecteur d'entrée et de sortie des gaz d'apport réactifs, ainsi que de filières d'entrée et de sortie pour le guidage du fil lors de son  
30 passage à travers le dispositif.
43. Dispositif selon la revendication 22, pour le traitement de feuille ou de tôle profilée, caractérisé en ce qu'il comporte une série de blocs 48 de générateurs de

plasma 11a, 11b amovibles les uns par rapport aux autres de façon à permettre aux blocs d'épouser une surface complexe.

44. Dispositif selon la revendication précédente caractérisé en ce que le bloc  
s comprend un capteur pour contrôler la distance entre le bloc et la surface à traiter  
et pour commander un moteur pour déplacer le bloc.

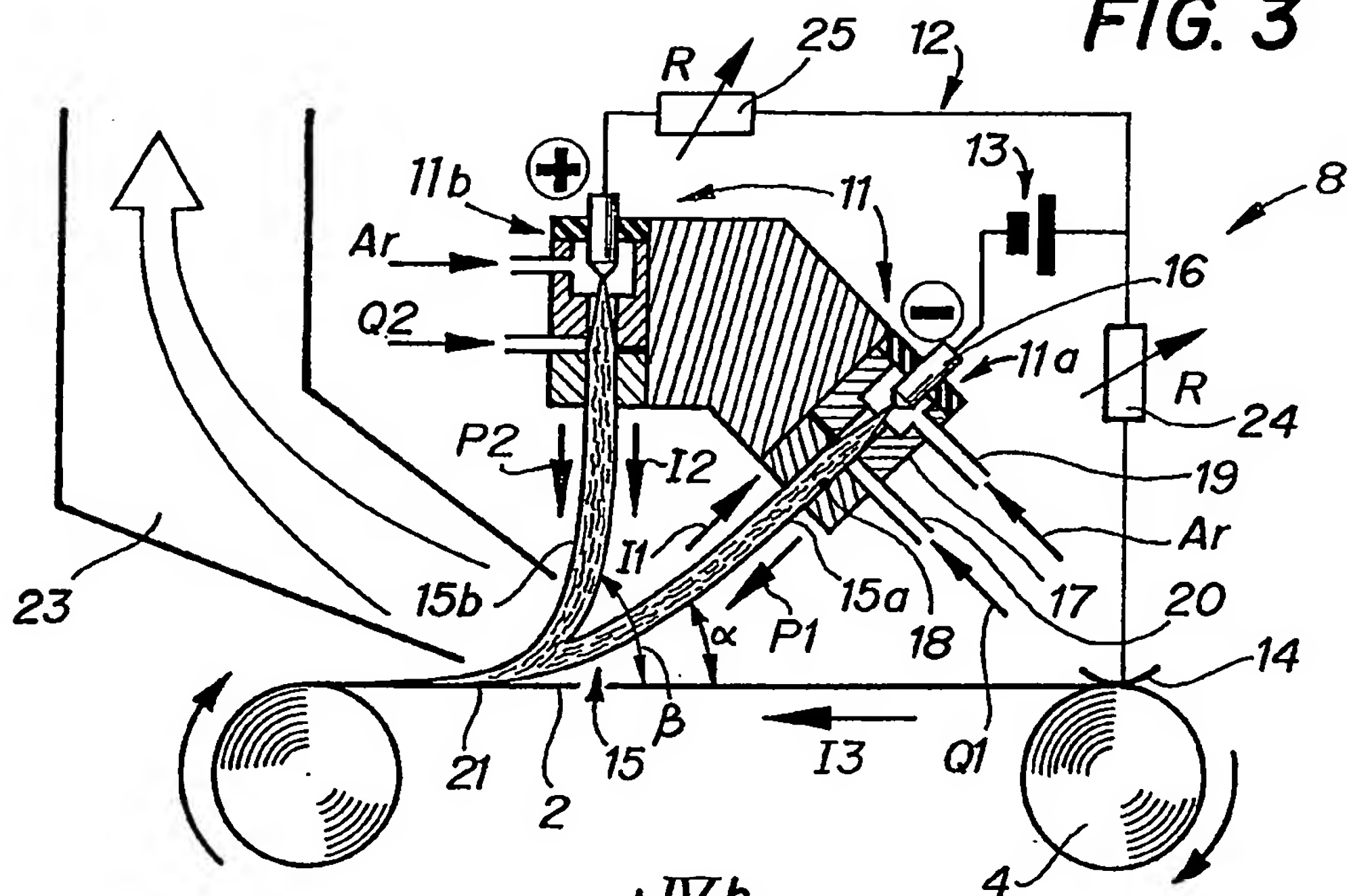
45. Dispositif selon la revendication 43 ou 44 caractérisé en ce que le bloc  
comprend un boîtier ayant une partie d'embouchure 50 munie d'un circuit de  
10 refroidissement 51 pour stabiliser le jet de plasma et de l'envelopper d'un courant  
stabilisant de gaz pour comprimer le plasma 15 contre la surface à traiter.

1/14



2/14

FIG. 3



IV b

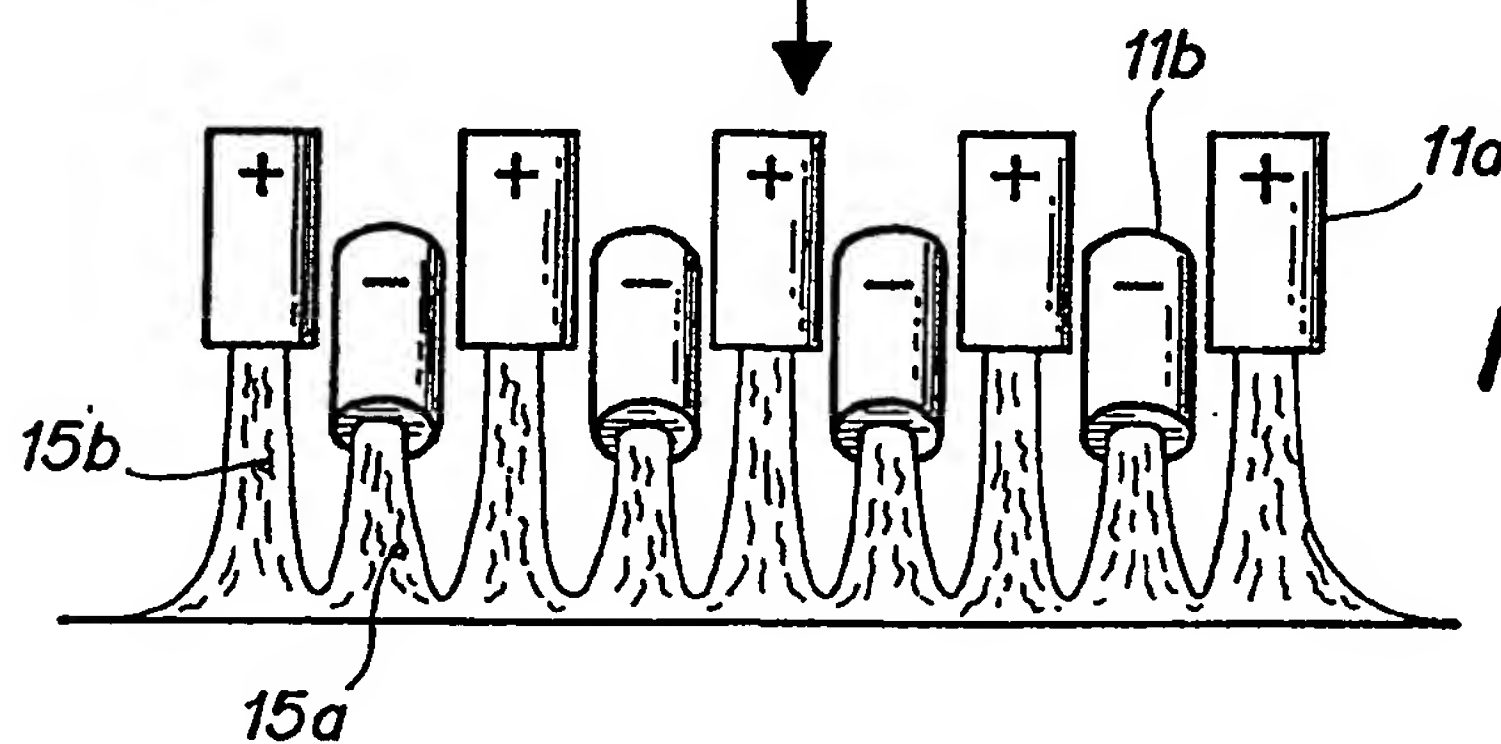


FIG. 4a

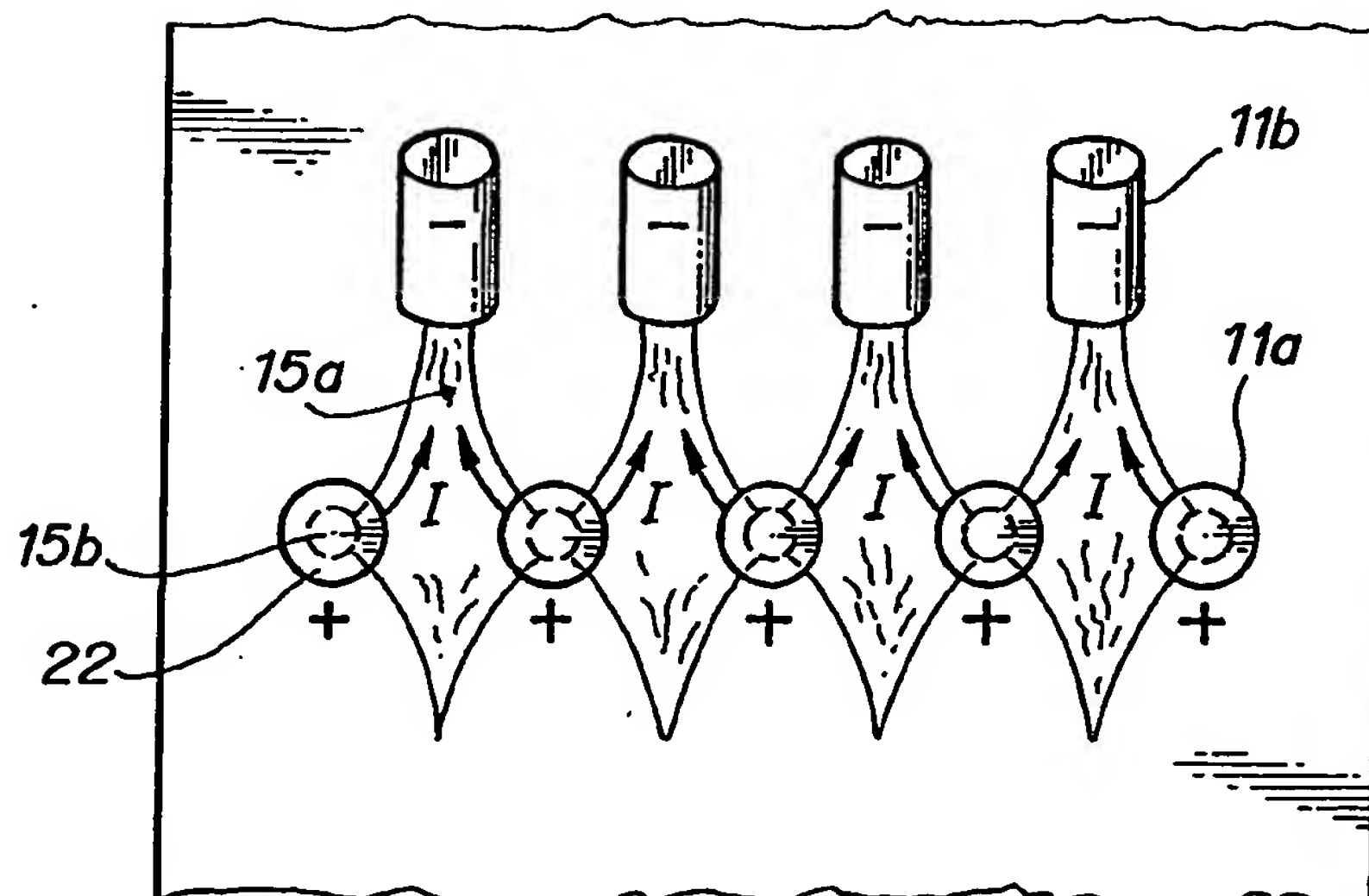


FIG. 4b

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

3/14

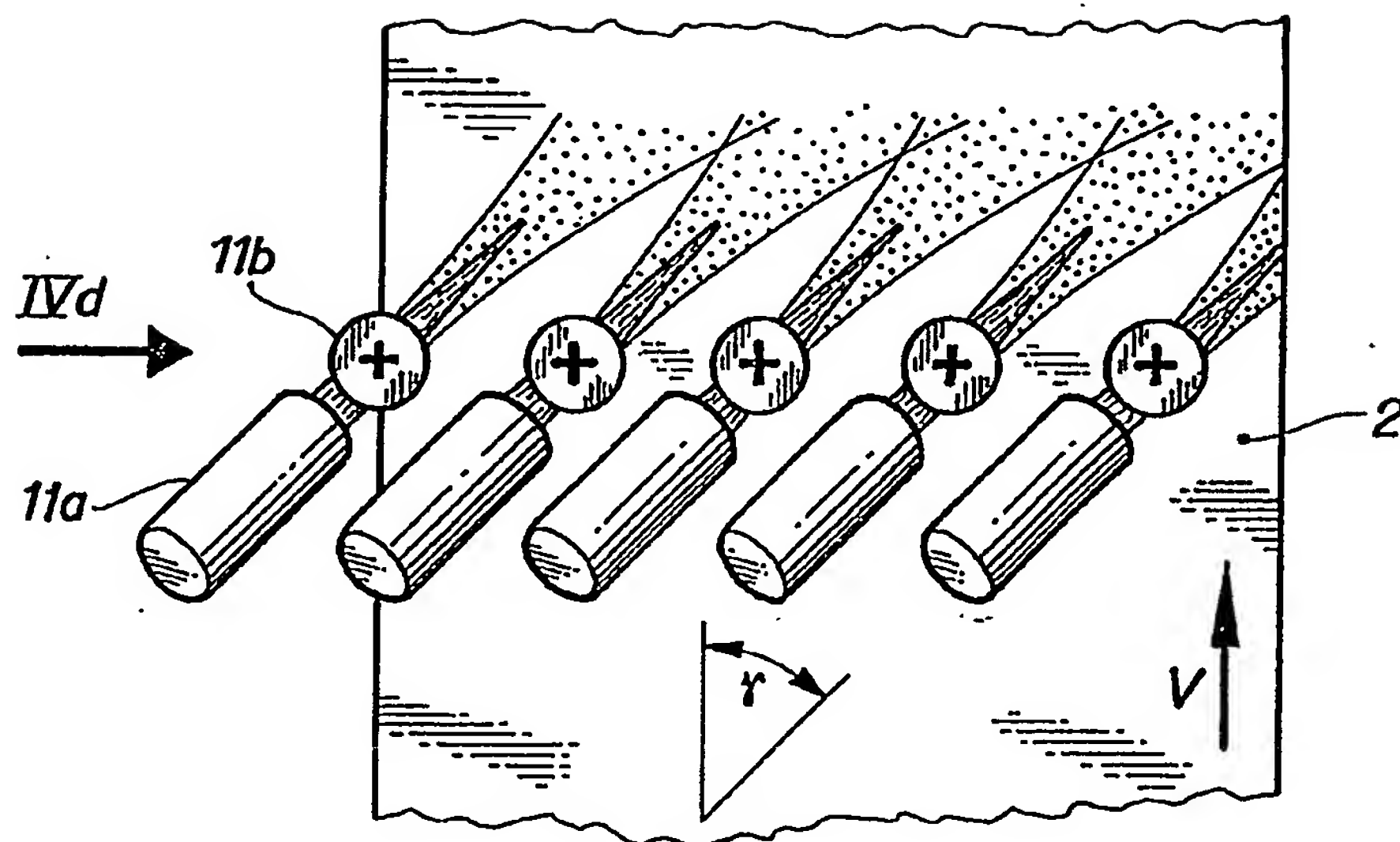


FIG. 4c

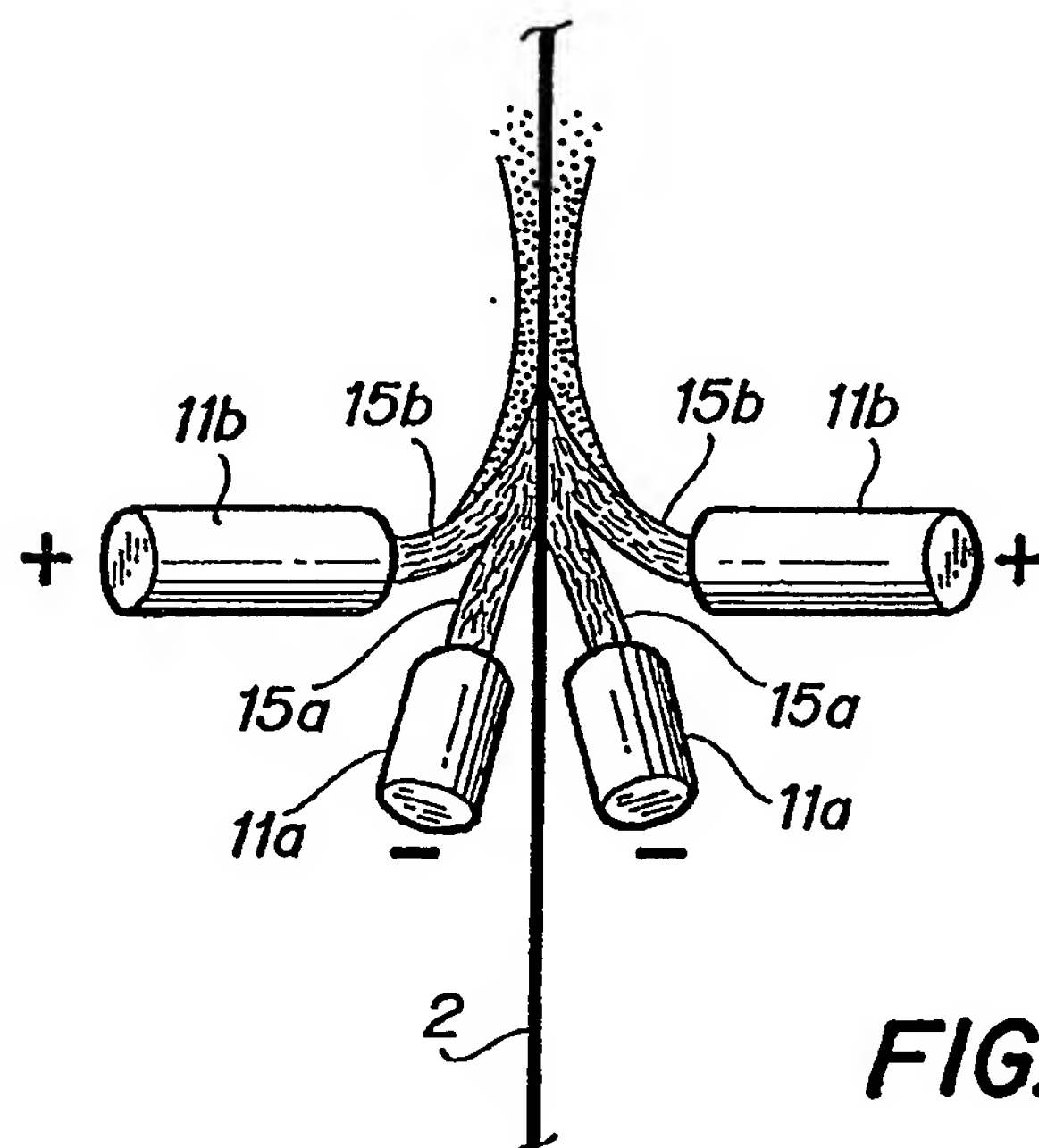
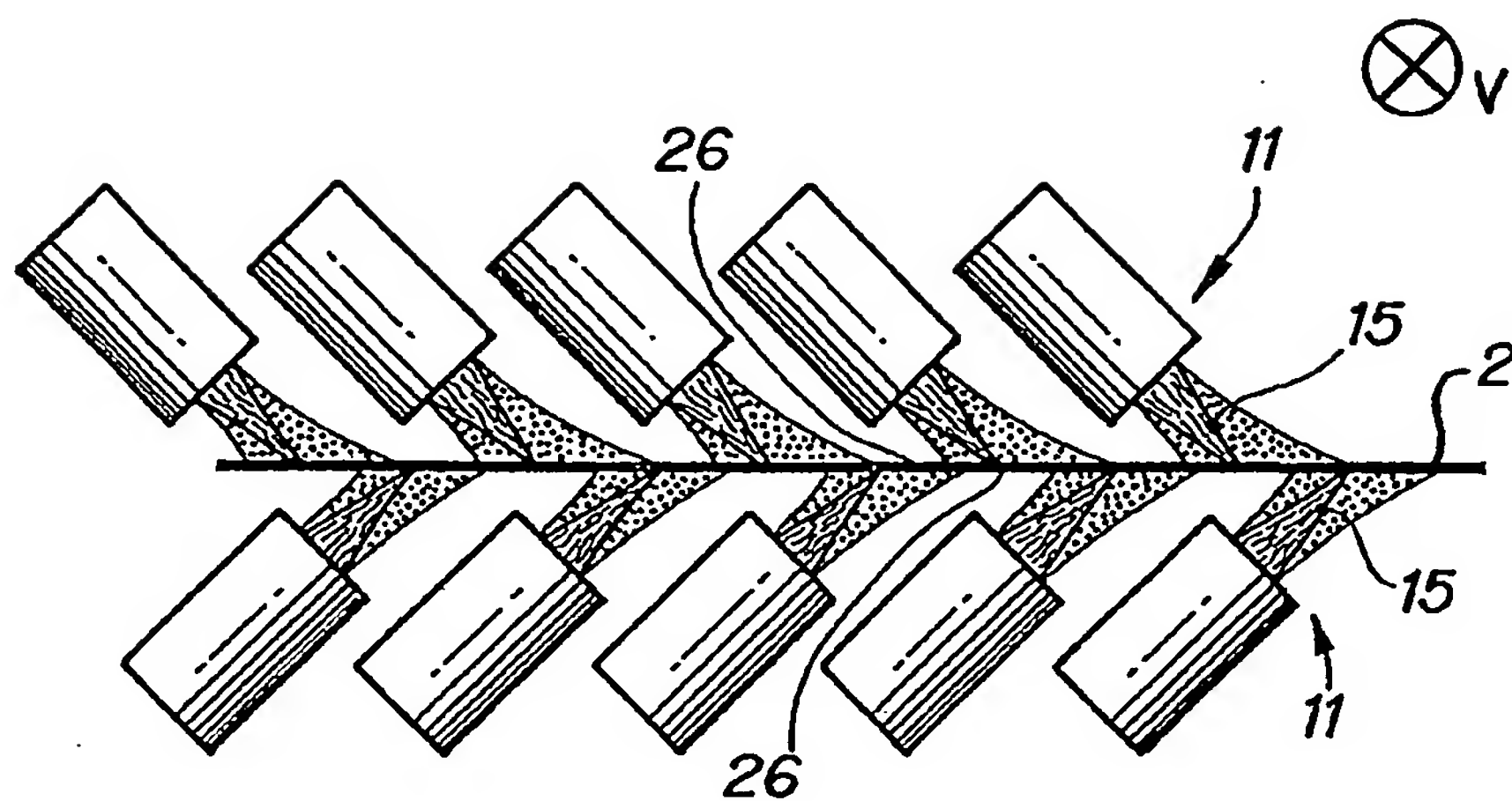


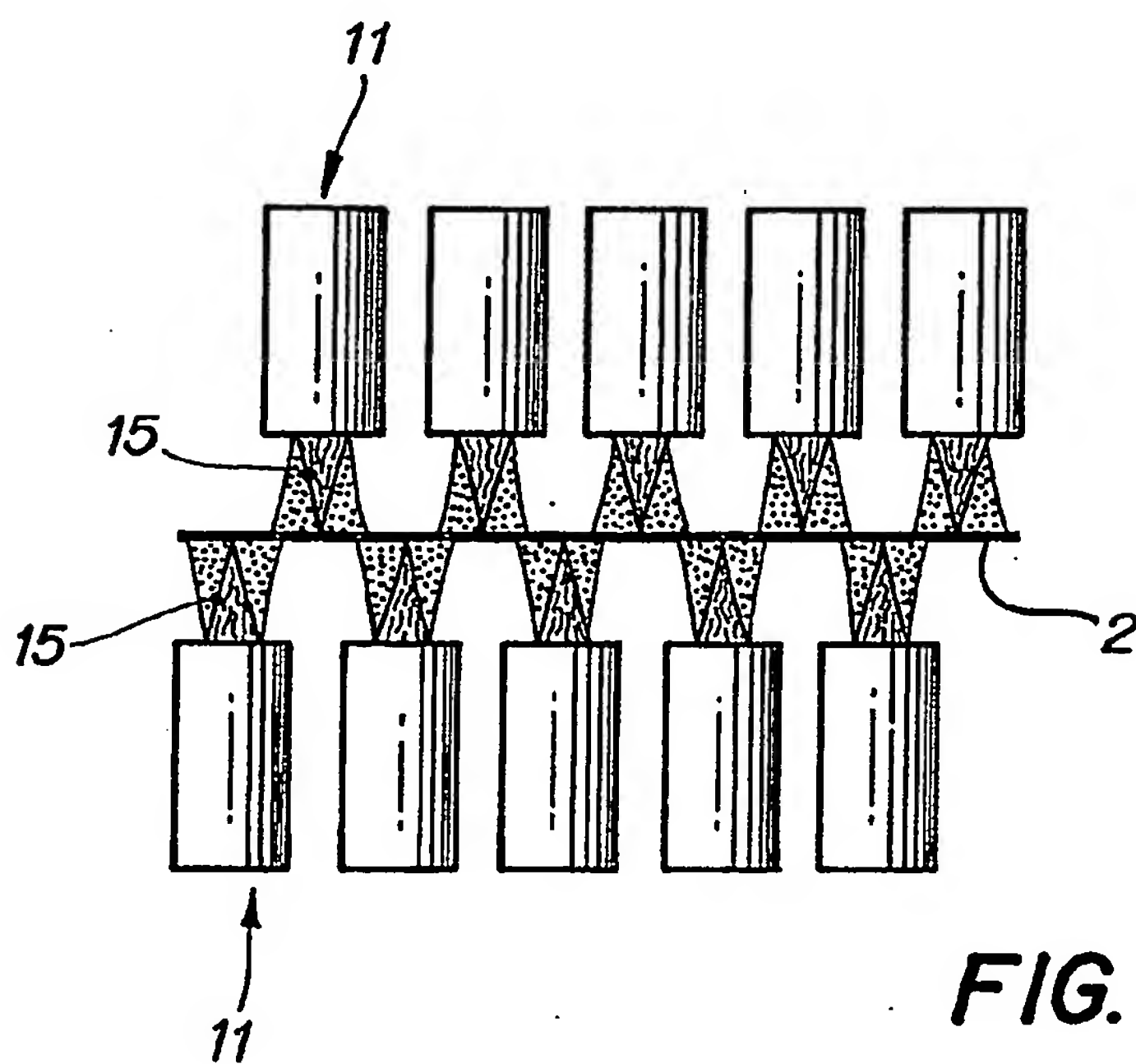
FIG. 4d



4/14

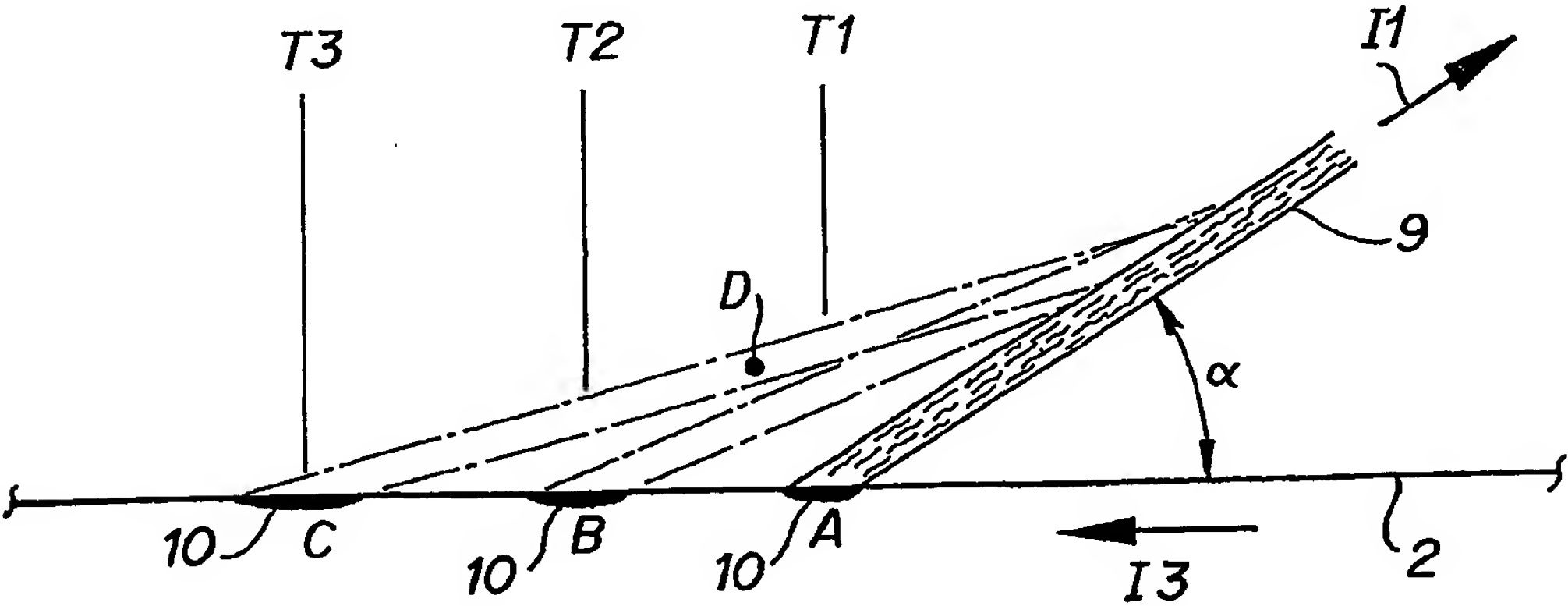
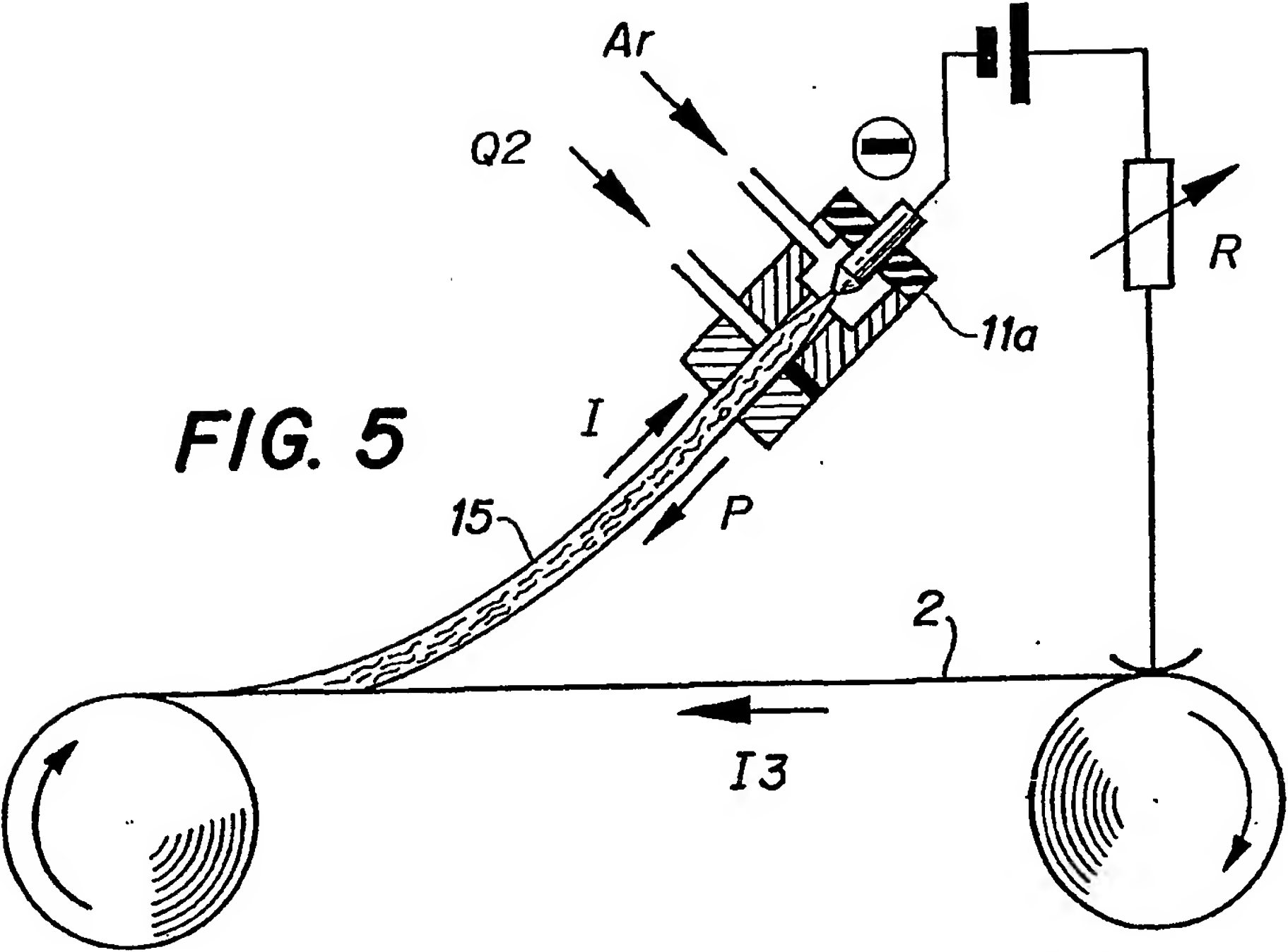


**FIG. 4e**

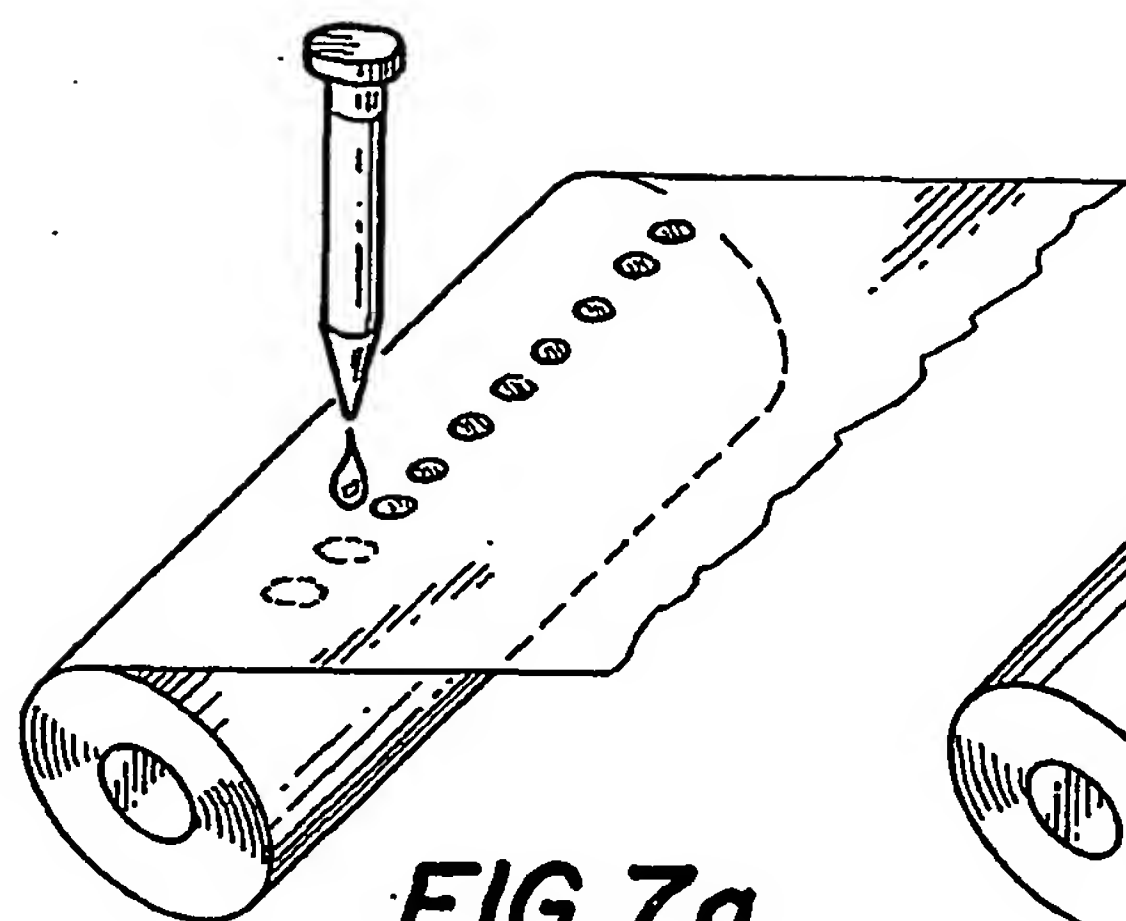


**FIG. 4f**

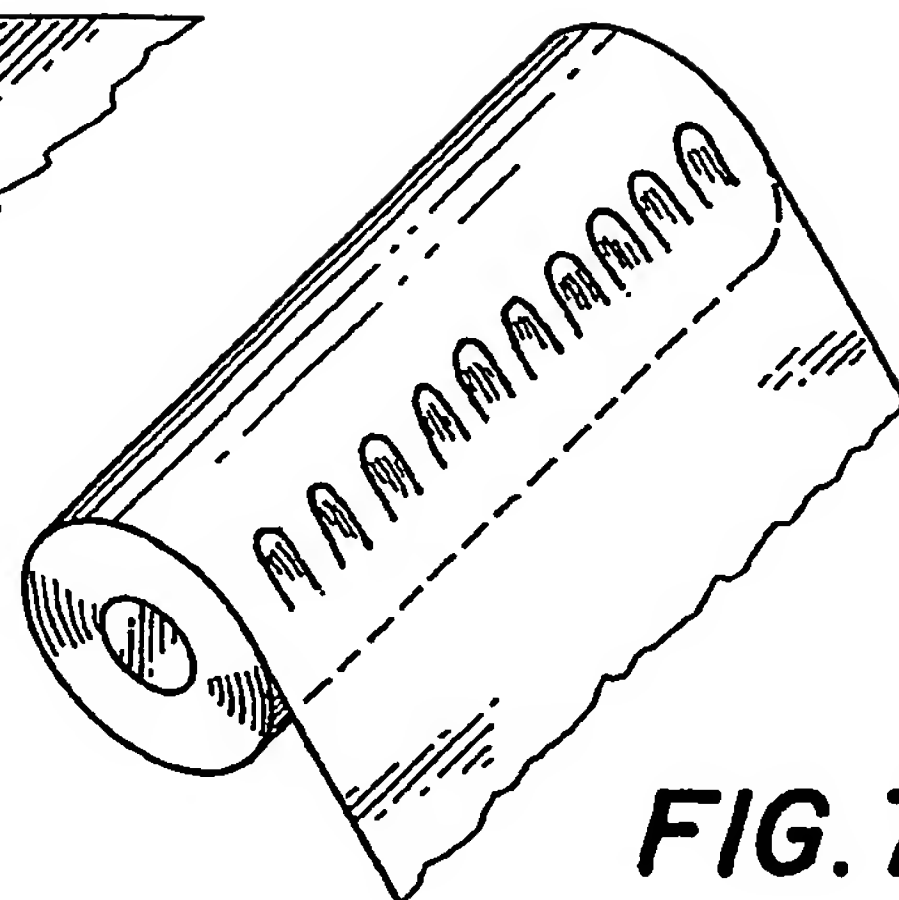
5/14



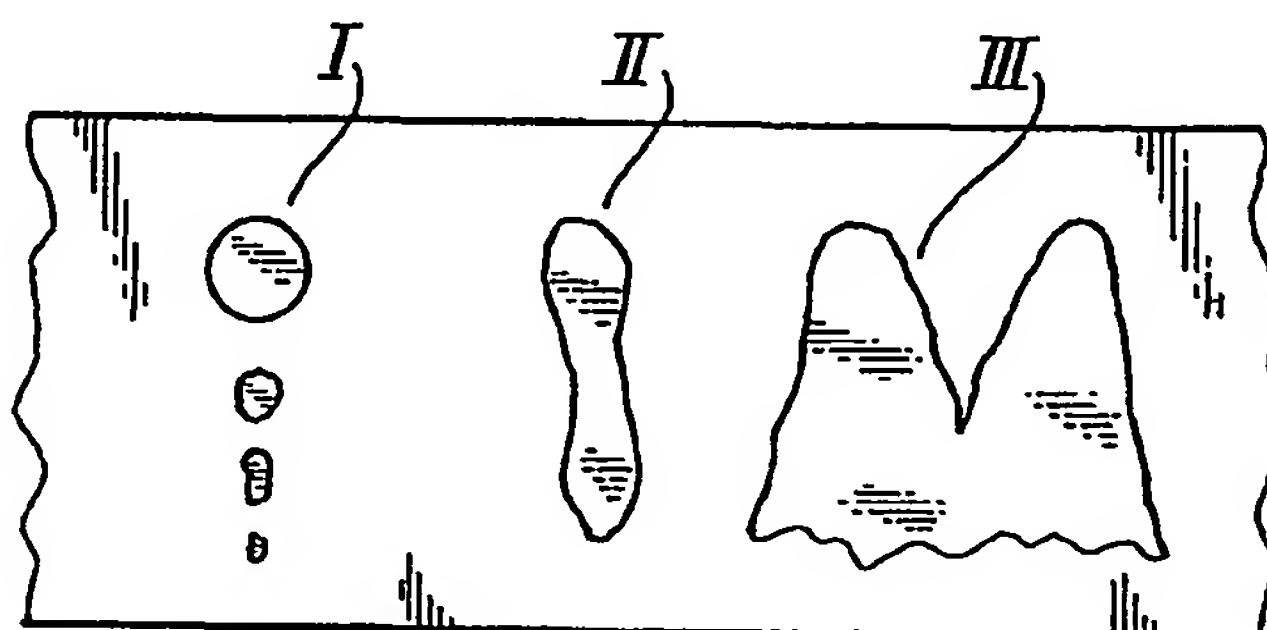
6 / 14



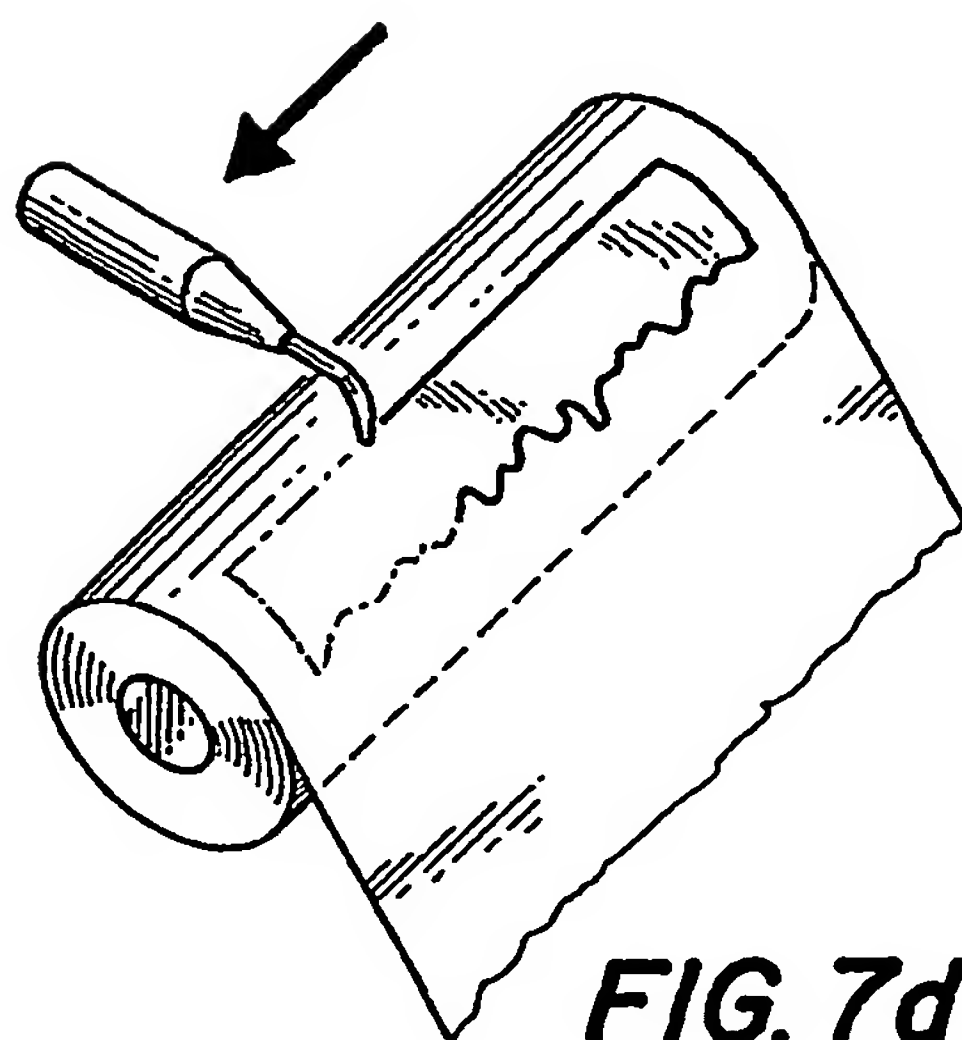
**FIG. 7a**



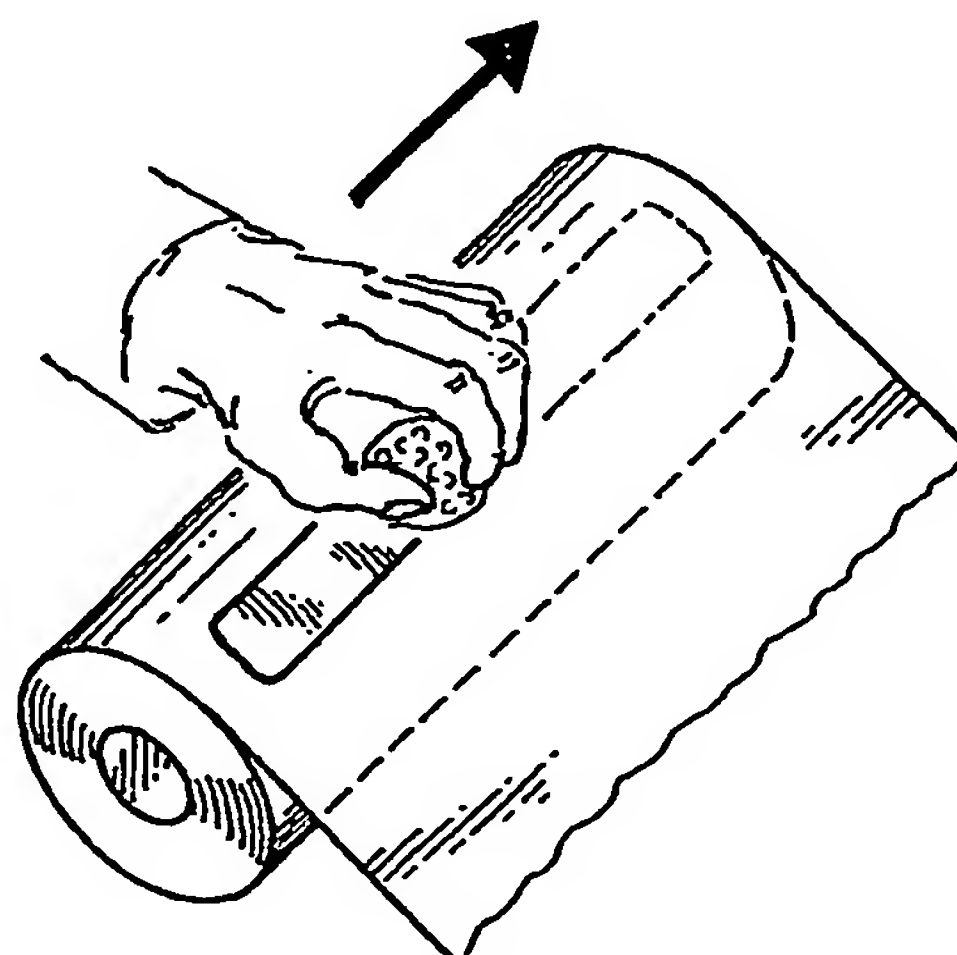
**FIG. 7b**



**FIG. 7c**



**FIG. 7d**



**FIG. 7e**

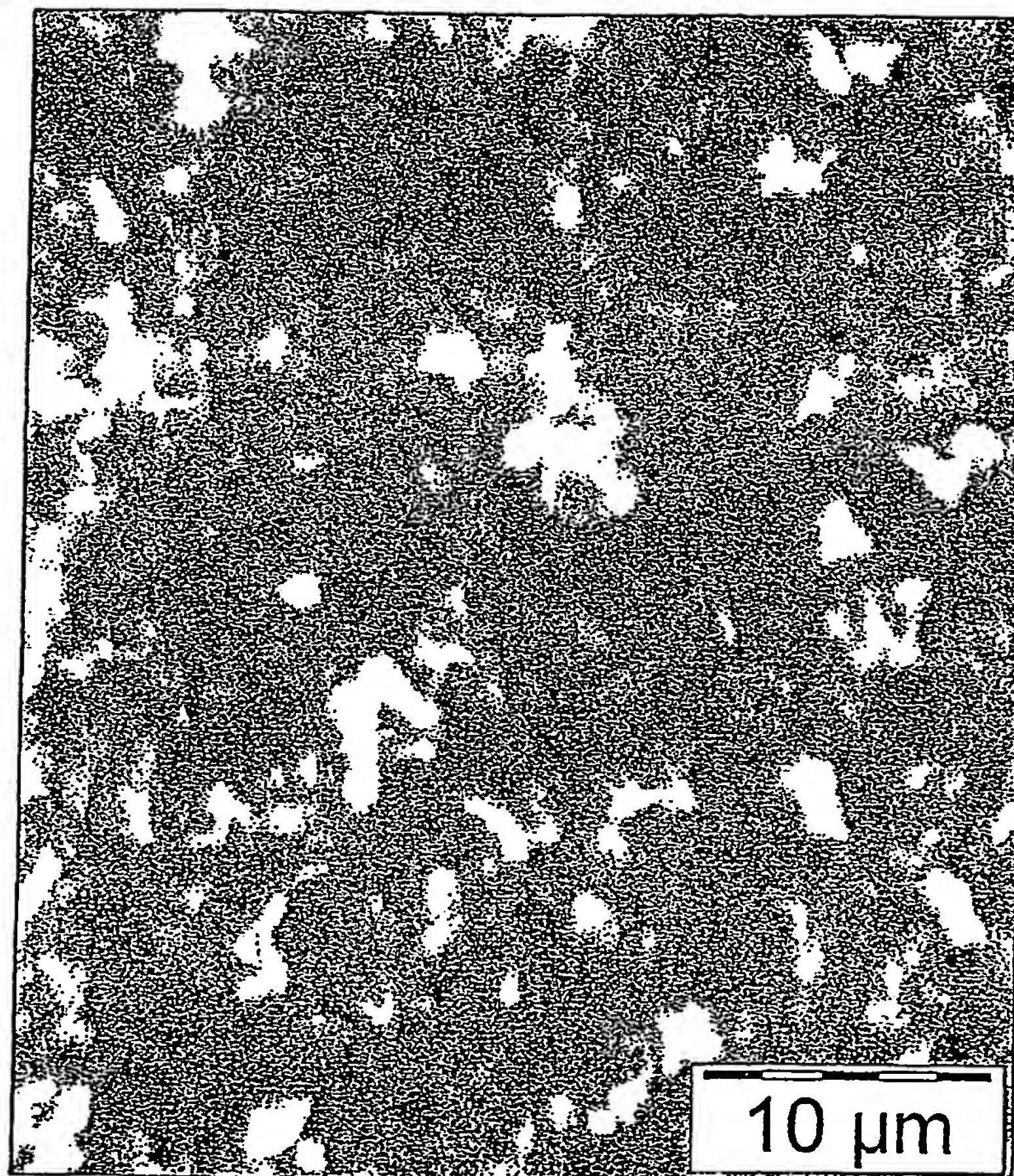
7/14



*FIG. 8 a*



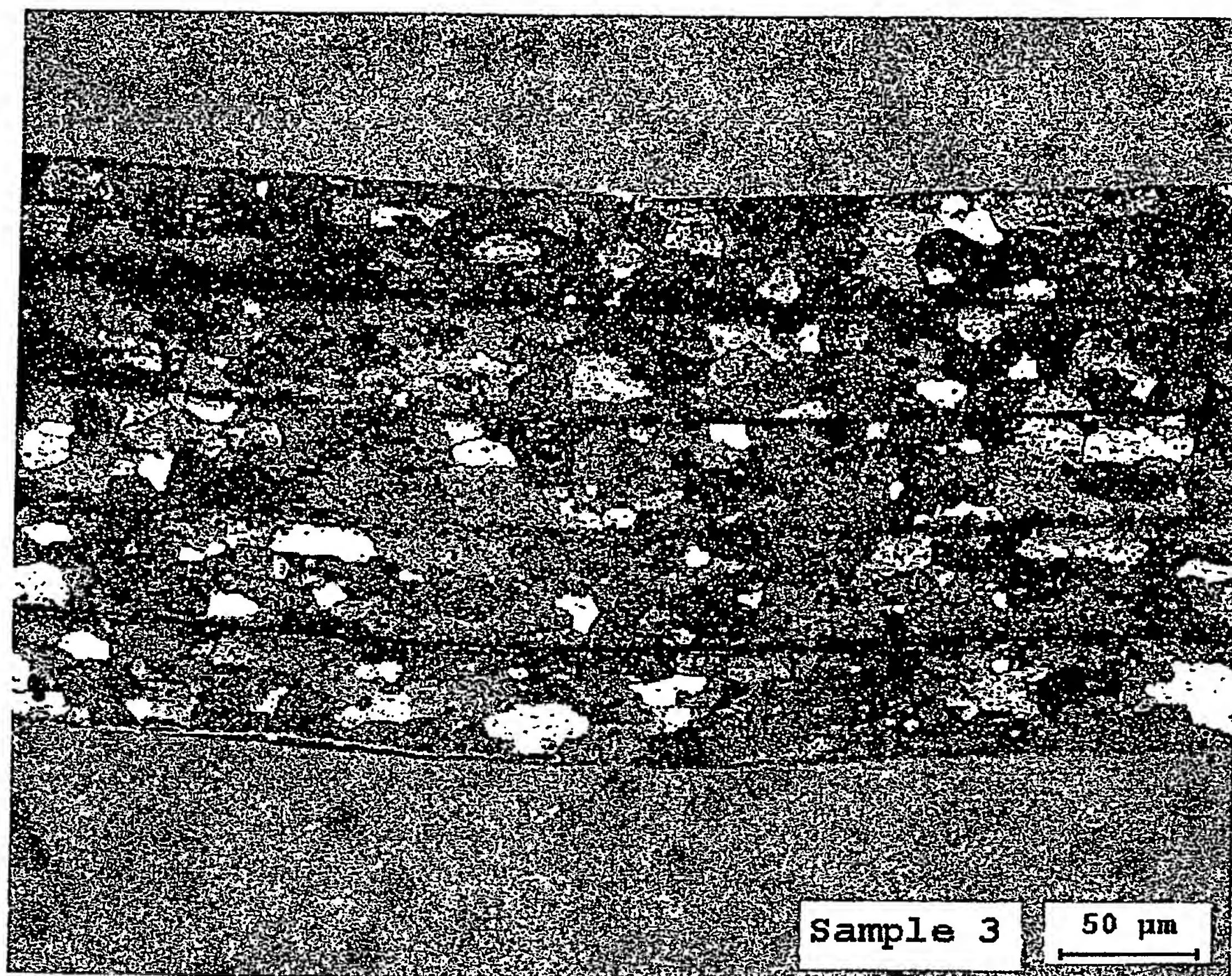
8/14



**FIG. 8b**



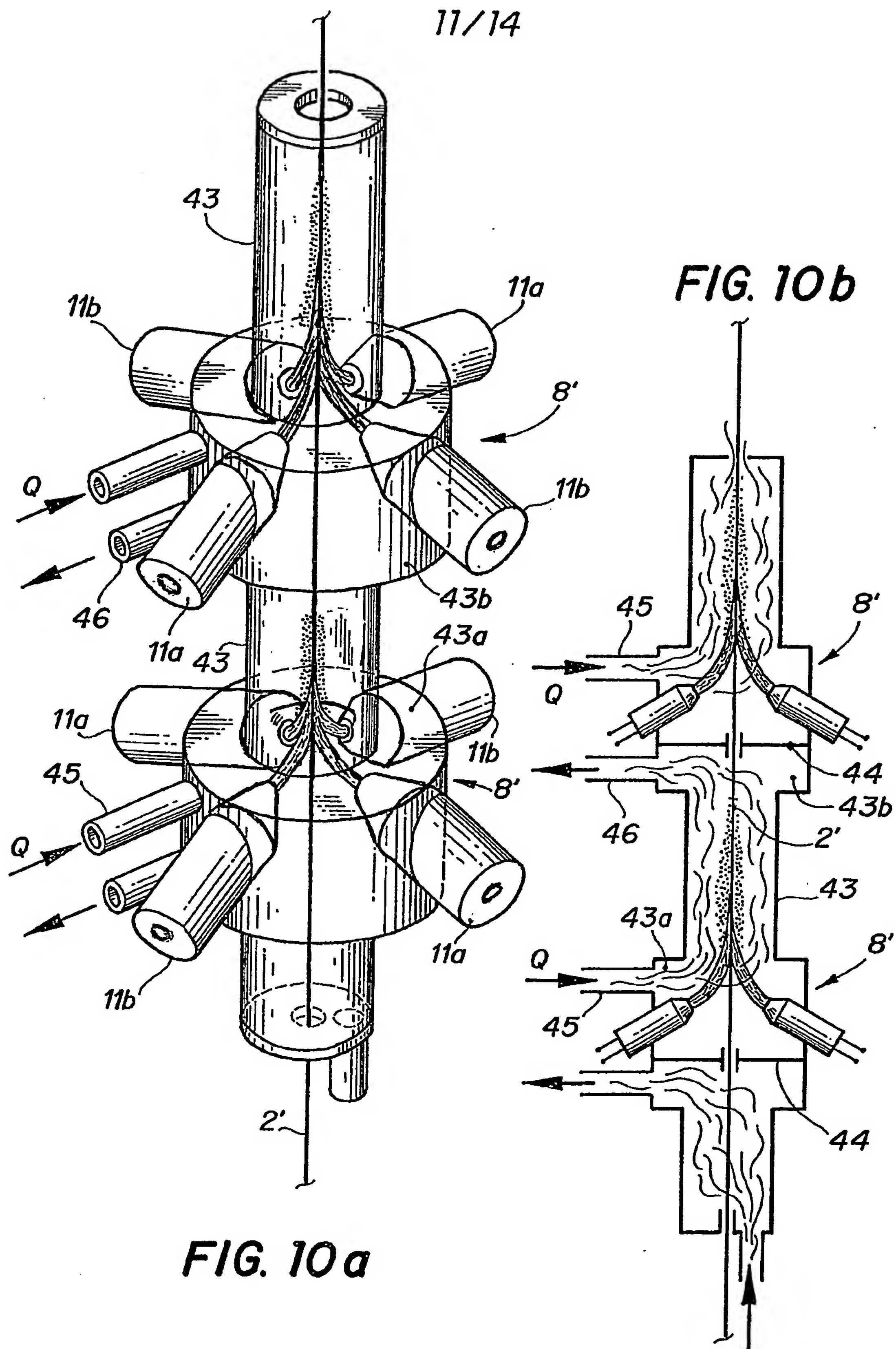
9/14



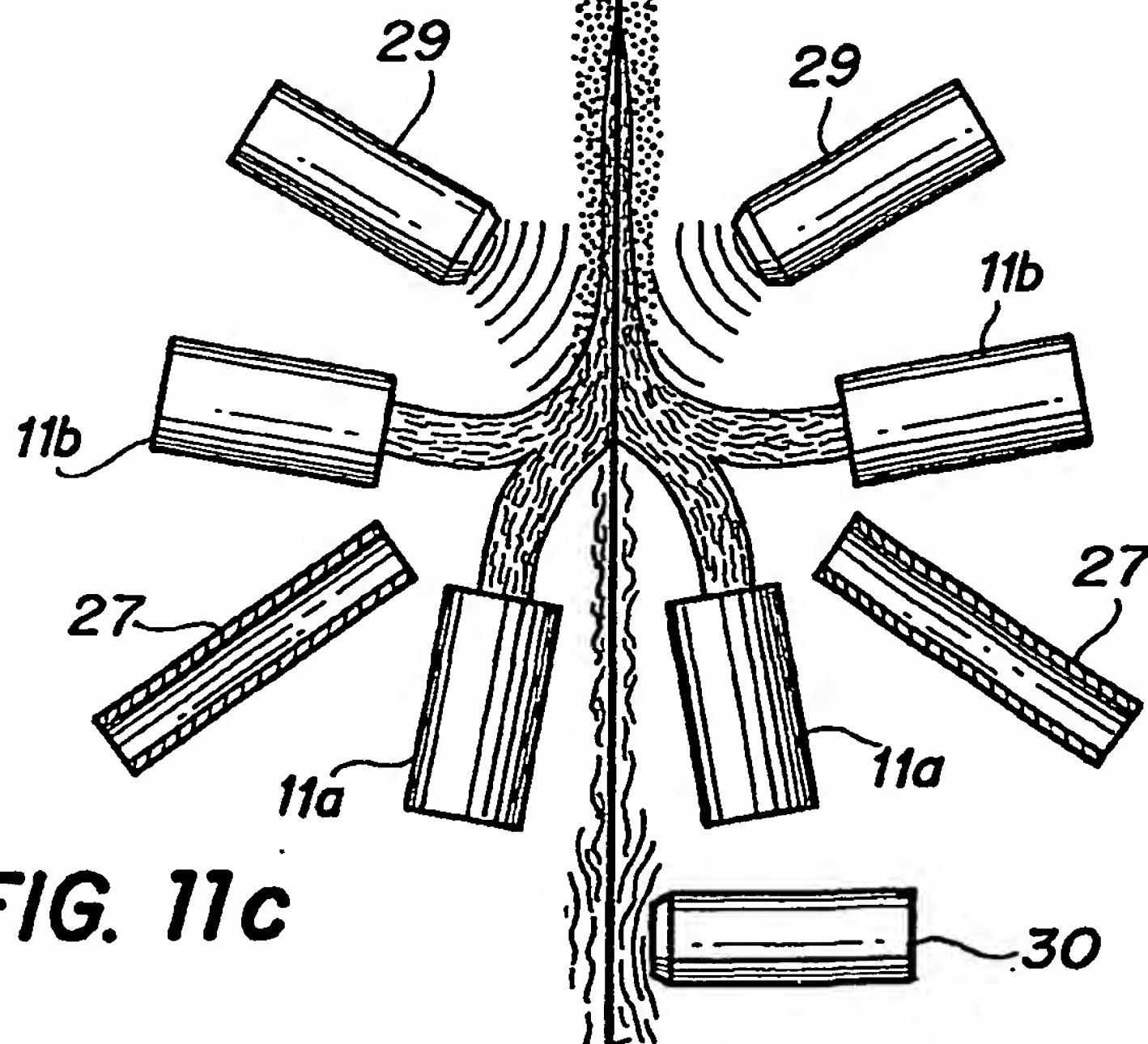
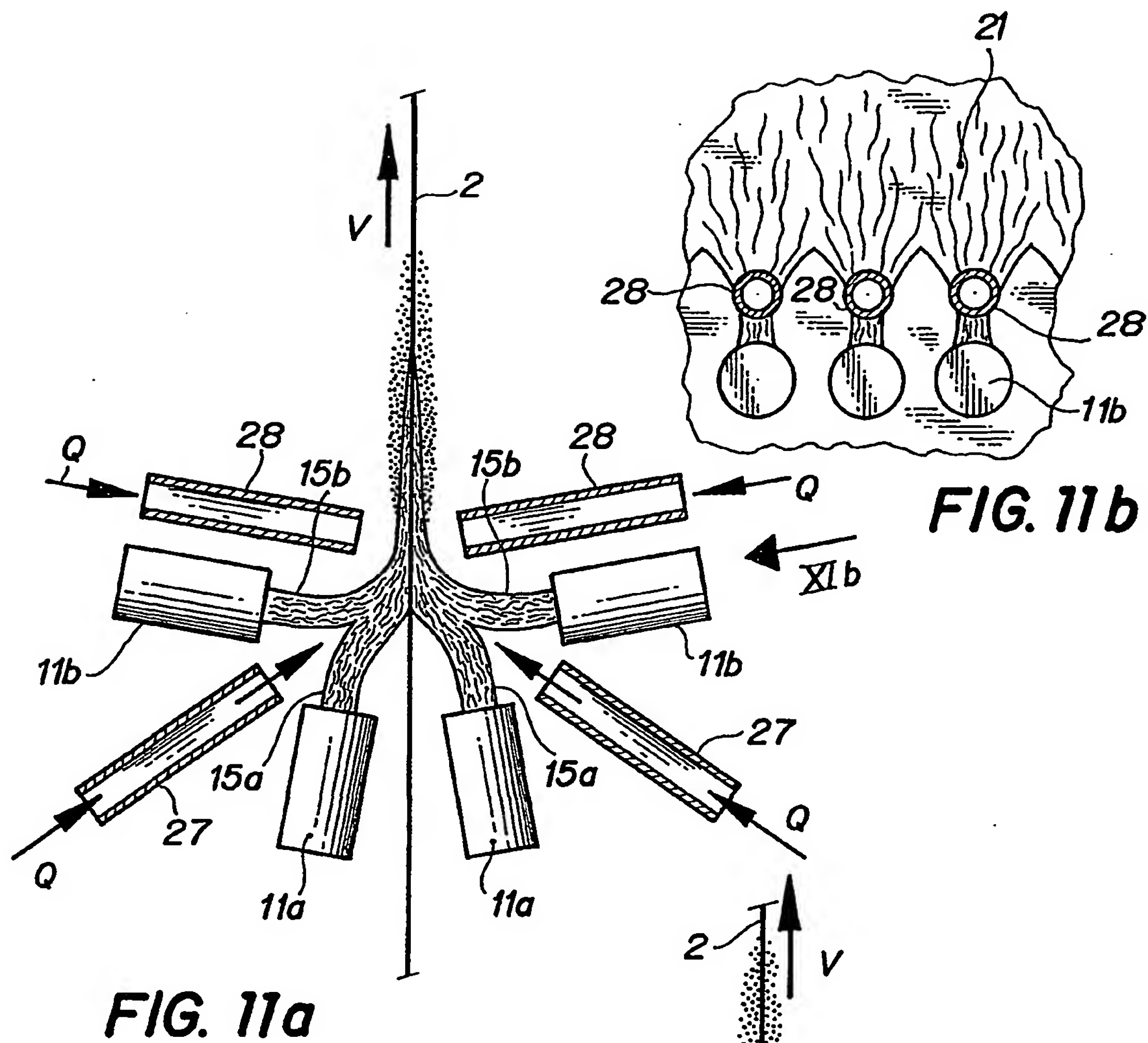
**FIG. 8c**







12/14



13/14

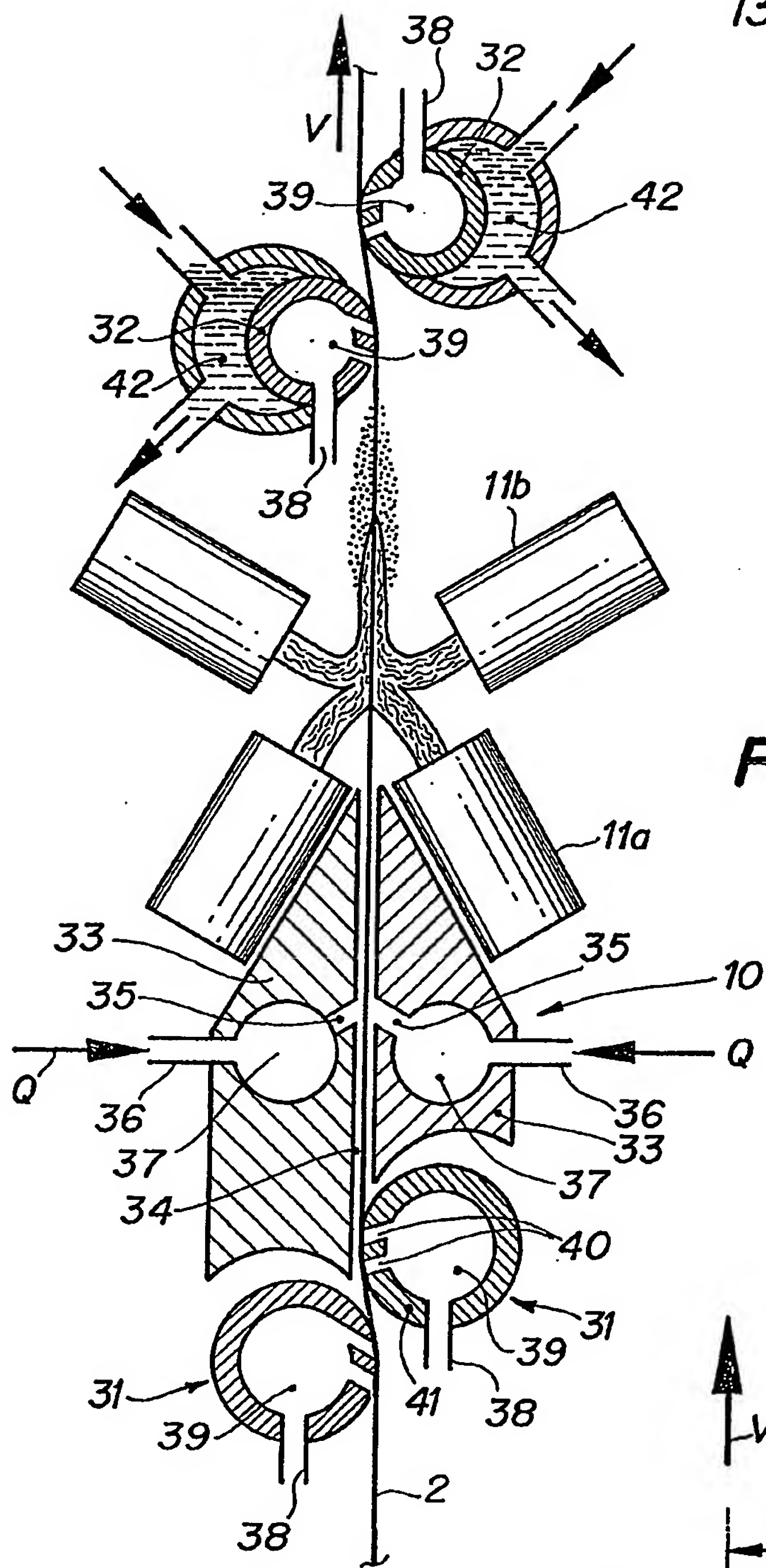
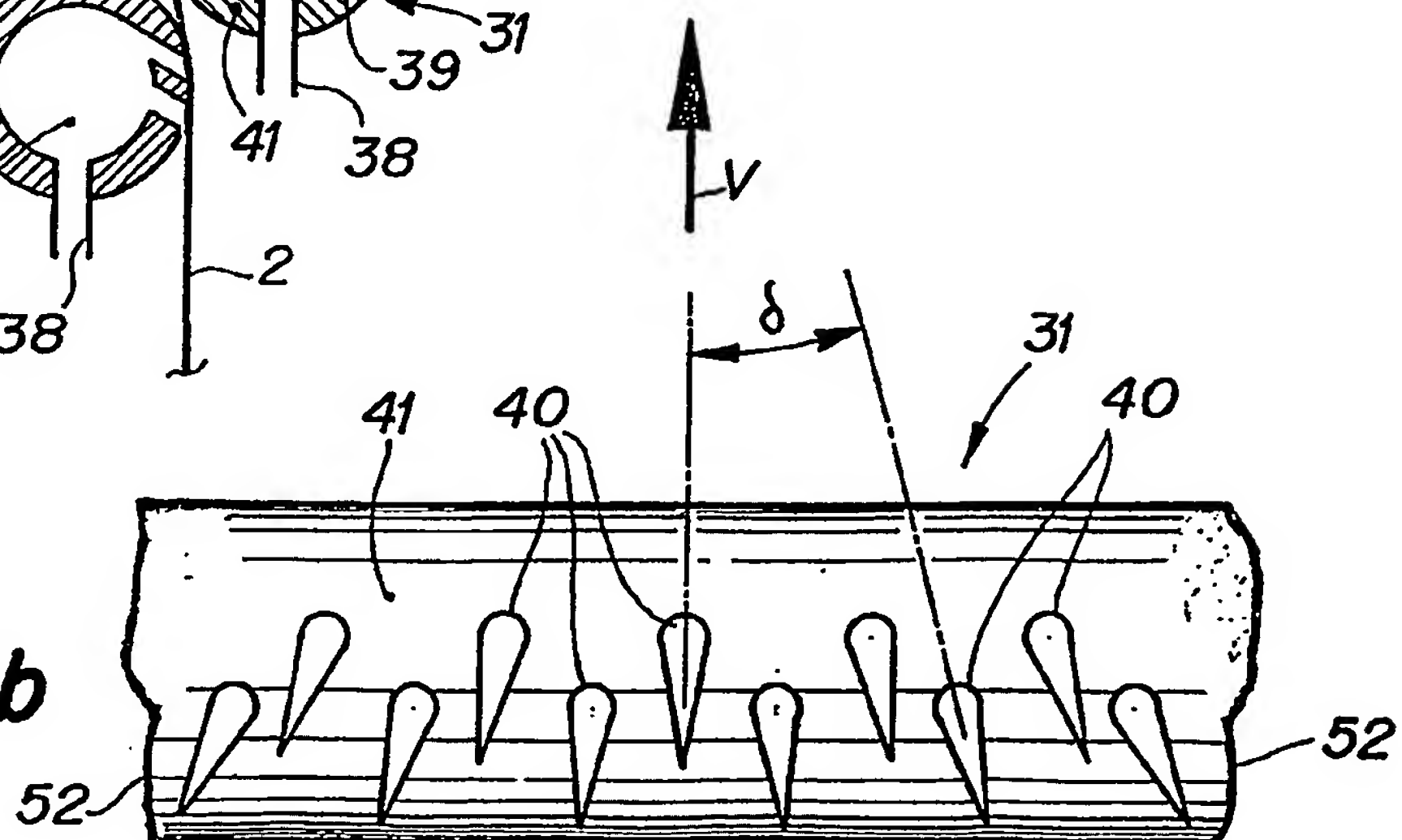
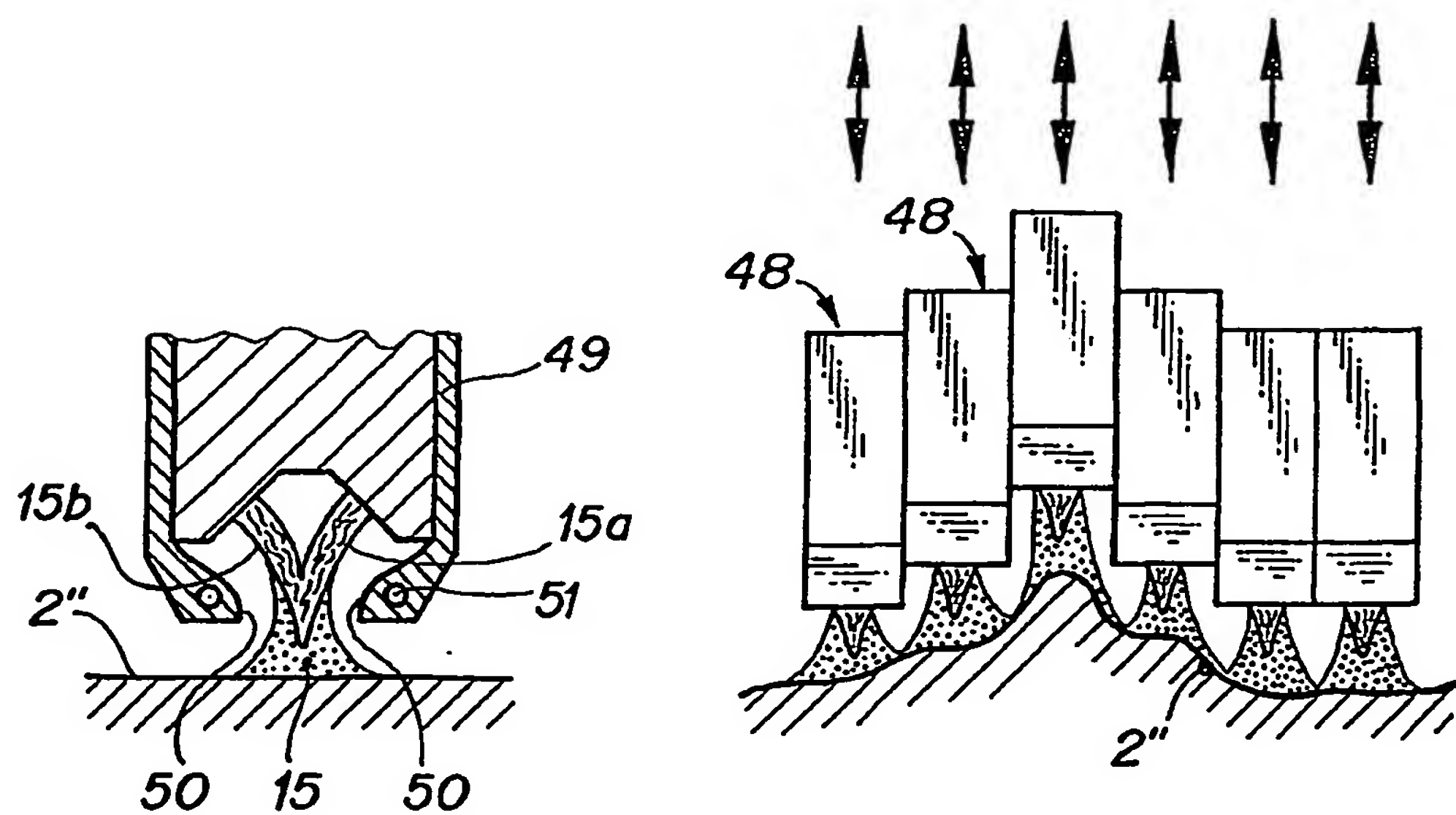
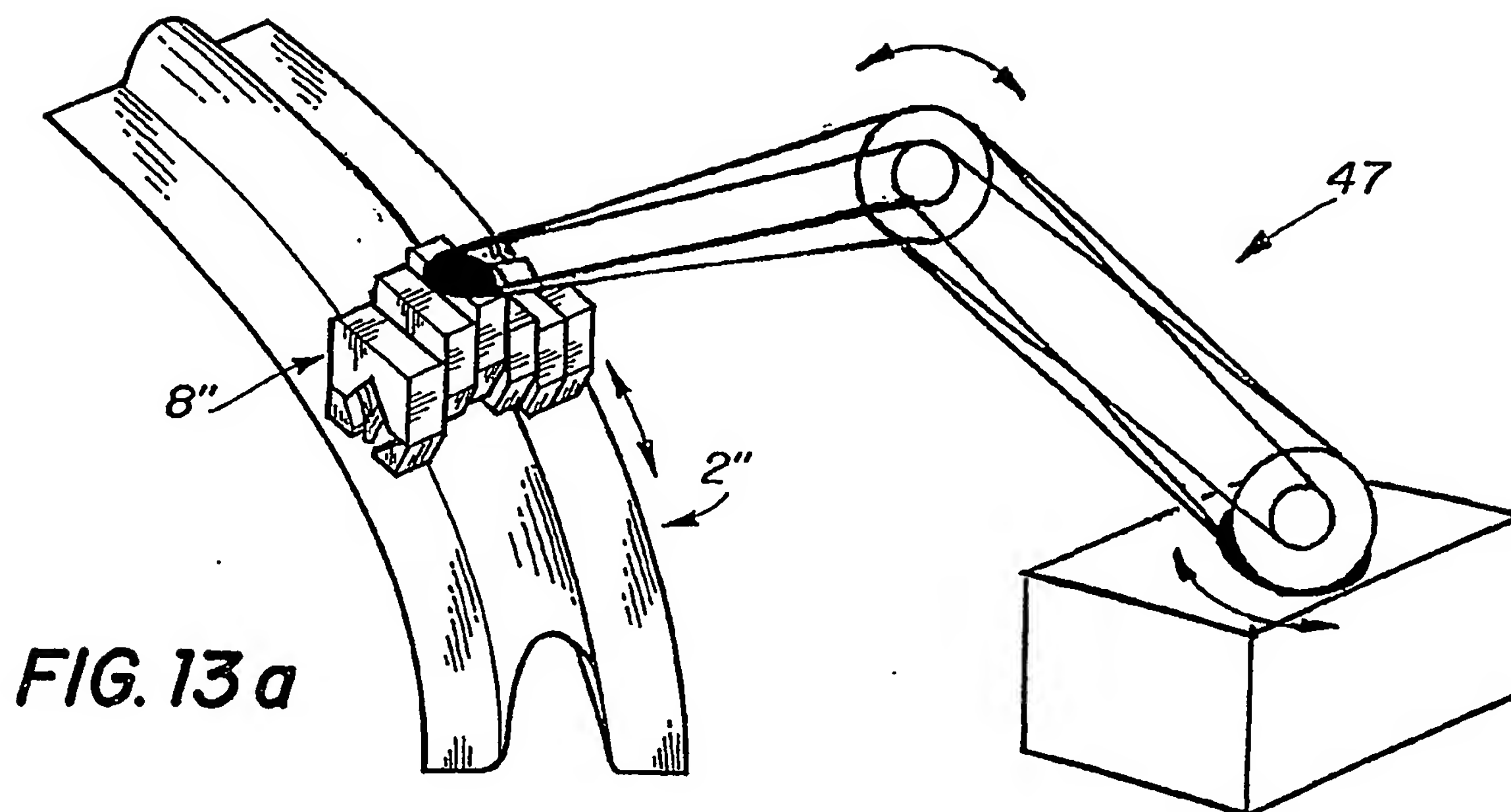


FIG. 12a

FIG. 12b



14/14



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: International Application No  
PCT/IB 01/02121A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H05H1/44 H05H1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H05H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 989 512 A (SAYCE IAN GEORGE) 2 November 1976 (1976-11-02) column 1, line 29 - line 39 column 1, line 52 - line 61 column 2, line 6 - line 15 column 5, line 37 - line 49	1,12,22
A	figures 1,2	2,5,23, 27
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 July 1999 (1999-07-30) & JP 11 106947 A (NKK CORP), 20 April 1999 (1999-04-20) abstract --- -/-	1,12,22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 February 2002

Date of mailing of the international search report

18/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Capostagno, E



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT71B 01/02121

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 050 616 A (GAGE ROBERT M) 21 August 1962 (1962-08-21) column 2, line 60 - line 66 column 3, line 3 - line 10 column 3, line 56 - line 69 figure 3	3, 6, 25, 28
A	EP 0 630 087 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 21 December 1994 (1994-12-21) column 1, line 3 - line 11 column 3, line 8 - line 28 column 7, line 41 - line 58 column 13, line 38 - line 43 figure 1	13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 222530 A (NITTO DENKO CORP), 17 August 1999 (1999-08-17) abstract	15, 39
A	WO 97 18694 A (IST INSTANT SURFACE TECHNOLOGY ;KOULIK PAVEL (CH); BEGOUNOV STANIS)-22 May 1997 (1997-05-22) page 7, last paragraph -page 8, last paragraph; figure 2	20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 01/02121

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3989512	A	02-11-1976	GB 1493394 A	30-11-1977
			AU 8164875 A	02-12-1976
			CA 1038937 A1	19-09-1978
			DE 2525400 A1	18-12-1975
			FR 2274197 A1	02-01-1976
			JP 1164548 C	26-08-1983
			JP 51018342 A	13-02-1976
			JP 57054918 B	20-11-1982
			ZA 7503466 A	26-05-1976
JP 11106947	A	20-04-1999	NONE	
US 3050616	A	21-08-1962	NONE	
EP 0630087	A	21-12-1994	JP 3204801 B2	04-09-2001
			JP 7003056 A	06-01-1995
			DE 69406501 D1	04-12-1997
			DE 69406501 T2	26-02-1998
			EP 0630087 A2	21-12-1994
			US 5493117 A	20-02-1996
JP 11222530	A	17-08-1999	NONE	
WO 9718694	A	22-05-1997	WO 9718694 A1	22-05-1997

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale: No

PC1718 01/02121

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H05H1/44 H05H1/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H05H

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 3 989 512 A (SAYCE IAN GEORGE) 2 novembre 1976 (1976-11-02) colonne 1, ligne 29 - ligne 39 colonne 1, ligne 52 - ligne 61 colonne 2, ligne 6 - ligne 15 colonne 5, ligne 37 - ligne 49	1,12,22
A	figures 1,2	2,5,23, 27
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 juillet 1999 (1999-07-30) & JP 11 106947 A (NKK CORP), 20 avril 1999 (1999-04-20) abrégé	1,12,22

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 février 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/02/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Capostagno, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No  
PCI/IB 01/02121

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 3 050 616 A (GAGE ROBERT M) 21 août 1962 (1962-08-21) colonne 2, ligne 60 - ligne 66 colonne 3, ligne 3 - ligne 10 colonne 3, ligne 56 - ligne 69 figure 3</p> <p>----</p>	3,6,25, 28
A	<p>EP 0 630 087 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 21 décembre 1994 (1994-12-21) colonne 1, ligne 3 - ligne 11 colonne 3, ligne 8 - ligne 28 colonne 7, ligne 41 - ligne 58 colonne 13, ligne 38 - ligne 43 figure 1</p> <p>----</p>	13
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 novembre 1999 (1999-11-30) &amp; JP 11 222530 A (NITTO DENKO CORP), 17 août 1999 (1999-08-17) abrégé</p> <p>----</p>	15,39
A	<p>WO 97 18694 A (IST INSTANT SURFACE TECHNOLOGY ;KOULIK PAVEL (CH); BEGOUNOV STANIS) 22 mai 1997 (1997-05-22) page 7, dernier alinéa -page 8, dernier alinéa; figure 2</p> <p>-----</p>	20

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

embres de familles de brevets

Den Internationale No

PCT/IB 01/02121

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3989512	A	02-11-1976	GB 1493394 A	30-11-1977
			AU 8164875 A	02-12-1976
			CA 1038937 A1	19-09-1978
			DE 2525400 A1	18-12-1975
			FR 2274197 A1	02-01-1976
			JP 1164548 C	26-08-1983
			JP 51018342 A	13-02-1976
			JP 57054918 B	20-11-1982
			ZA 7503466 A	26-05-1976
JP 11106947	A	20-04-1999	AUCUN	
US 3050616	A	21-08-1962	AUCUN	
EP 0630087	A	21-12-1994	JP 3204801 B2	04-09-2001
			JP 7003056 A	06-01-1995
			DE 69406501 D1	04-12-1997
			DE 69406501 T2	26-02-1998
			EP 0630087 A2	21-12-1994
			US 5493117 A	20-02-1996
JP 11222530	A	17-08-1999	AUCUN	
WO 9718694	A	22-05-1997	WO 9718694 A1	22-05-1997

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**